

Synthese, Eigenschaften, Struktur und dynamisches Verhalten von Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Borverbindungen

Peter Jutzi^{a*}, Bruno Krato^a, Mike Hursthouse^b und Andrew J. Howes^b

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Department of Chemistry, Queen Mary College^b,
Mile End Road, London E1 4 NS

Eingegangen am 24. Oktober 1986

Für 25 η^1 -Pentamethylcyclopentadienyl-substituierte Borverbindungen werden Synthesen und das dynamische Verhalten beschrieben. ¹H-DNMR-spektroskopische Studien und Linienformanalysen beweisen eine 1,5-sigmatrope Umlagerung (1,2-Verschiebung) der Borgruppierung in vielen Verbindungen. Die Geschwindigkeit dieser Umlagerungen wird durch die Koordinationszahl und die Liganden am Bor beeinflusst (Aktivierungsenergien zwischen ≤ 5 und ≥ 25 kcal/mol). Einfache Bindungsmodelle zur Erklärung der Moleküldynamik werden vorgestellt; für einige Verbindungen mit dreibändigem Bor werden die Aktivierungsenergien (5–25 kcal/mol) mit charakteristischen Substituentenparametern korreliert. Die Röntgenstrukturanalyse des hoch dynamischen Fluorbis(pentamethylcyclopentadienyl)borans (**12**) belegt die η^1 -Bindung der Cyclopentadienylringe.

Bereits bei den ersten, in den fünfziger Jahren dargestellten η^1 -Cyclopentadienyl(Cp)-Übergangsmetallverbindungen vermuteten Piper und Wilkinson eine sehr schnell verlaufende, intramolekulare entartete Metallwanderung¹⁾. Erst einige Jahre später wurden auch entsprechende Wanderungen des Wasserstoffs entdeckt und als orbitalkontrollierte, thermisch erlaubte 1,5-sigmatrope Umlagerungen beschrieben^{2,3,4)}. Mittlerweile konnte in vielen Fällen nachgewiesen werden, daß auch Elementwanderungen als 1,5-sigmatrope Umlagerungen oder 1,2-Verschiebungen aufzufassen sind^{5–11)}. Beide Prozesse sind in Abb. 1 wiedergegeben.

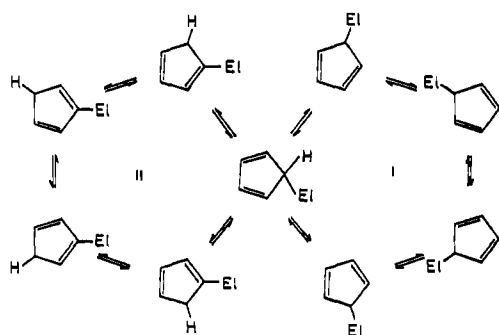


Abb. 1. Entartete 1,5-sigmatrope Element- (I) und nicht entartete 1,5-sigmatrope Wasserstoffumlagerung (II)

Mit Hilfe der DNMR-Spektroskopie können dynamische Prozesse verfolgt werden, deren Geschwindigkeitskonstanten sich zwischen 10 und 10^5 s⁻¹ bewegen (Aktivierungsenergien zwischen 5 und 25 kcal/mol). Da Geschwindigkeiten von sigmatropen Umlagerungen bei Cp-Elementverbindungen größtenteils in diesem Bereich liegen, sind DNMR-Untersuchungen von grundlegender Be-

Synthesis, Properties, Structure and Dynamic Behavior of Pentamethylcyclopentadienyl-Substituted Boron Compounds

For 25 η^1 -pentamethylcyclopentadienyl-substituted boron compounds the synthesis as well as the dynamic behavior are described. ¹H DNMR spectroscopic studies and line shape analysis prove a 1,5 sigmatropic rearrangement (1,2 shift) of the boron grouping in many of the compounds. The rate of these rearrangements is decisively influenced by the coordination number at boron as well as by the further boron bonded ligands. Simple bonding models to explain the dynamics of the molecules are presented; for some compounds with trivalent boron, the activation energies (≤ 5 and ≥ 25 kcal/mol) are correlated with characteristic substituent parameters. The X-ray structure determination of the highly dynamic fluorobis(pentamethylcyclopentadienyl)borane (**12**) verifies the presence of η^1 -bonded cyclopentadienyl rings.

deutung für das Studium derartiger Vorgänge. Zur genauen Bestimmung der Aktivierungsparameter (E_A , ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger) wie auch zur Aufklärung von Umlagerungsmechanismen wird die Linienformanalyse herangezogen. Die Theorie ist an verschiedenen Stellen eingehend beschrieben worden^{12,13)}.

Untersuchungen zur Moleküldynamik von Hauptgruppenelementverbindungen sind bisher hauptsächlich an Cyclopentadienyl- und Methylcyclopentadienyl-Systemen durchgeführt worden^{5,14,15)}.

Erst in den letzten Jahren sind vermehrt Pentamethylcyclopentadienyl(Pcp)-Verbindungen zum Einsatz gekommen. Diese haben den Vorteil, thermisch vergleichsweise wesentlich stabiler zu sein; des weiteren wird die NMR-spektroskopische Verfolgung der Elementwanderung durch das Fehlen störender H-Verschiebungen erheblich erleichtert.

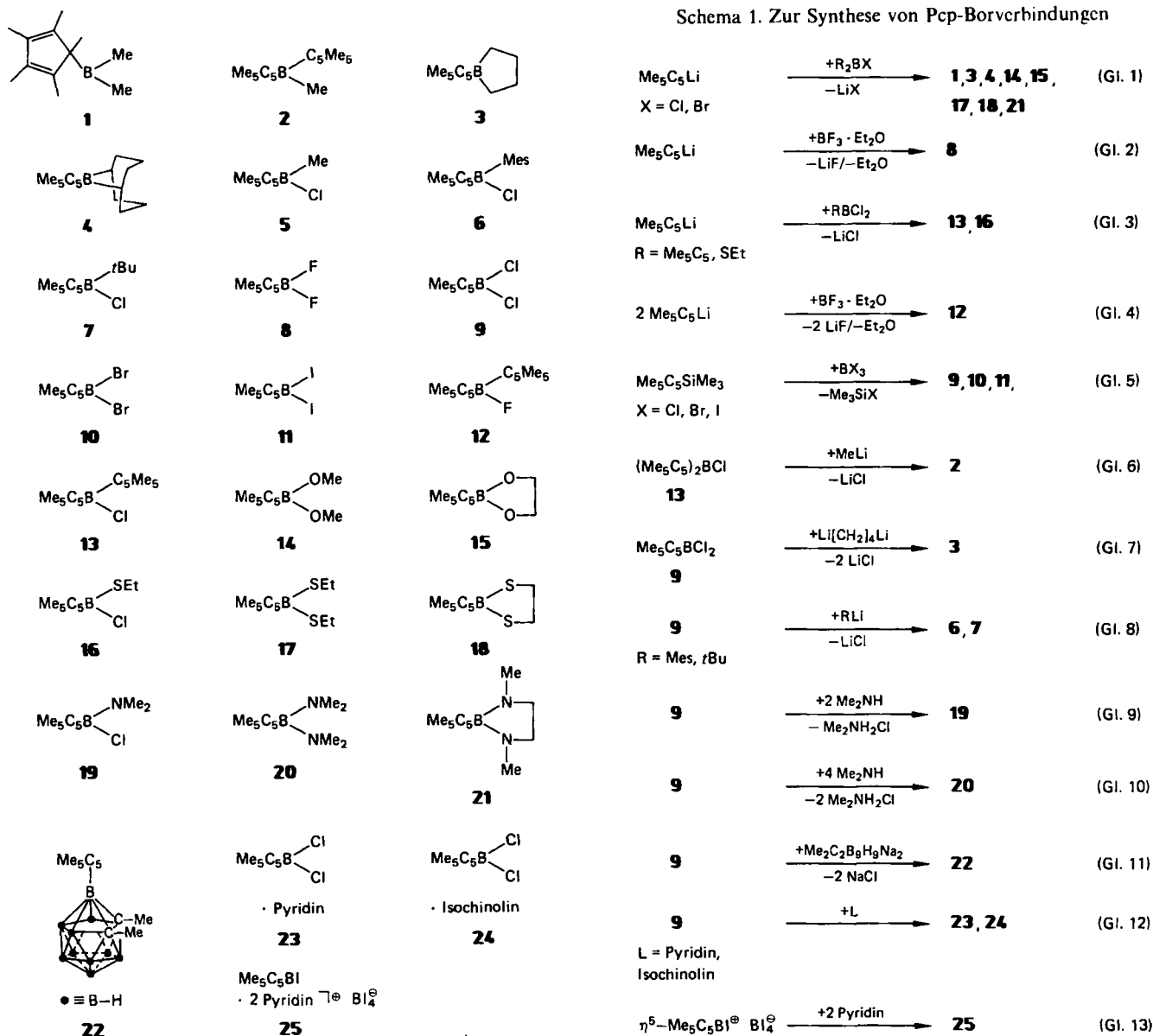
Angeregt durch die überraschenden dynamischen Effekte bei Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen des Phosphors^{16,17,18)}, haben wir unsere Arbeiten an Pcp-Borverbindungen^{19,20,21)} weitergeführt, worüber wir im folgenden berichten.

Synthese und Eigenschaften

Die im folgenden aufgeführten Pcp-substituierten Borverbindungen **1–25** sind nach im Prinzip bekannten Verfahren dargestellt worden (Schema 1).

Durch Umsetzung von Pcp-Lithium mit entsprechenden Borhalogeniden entstehen die Borane **1**²²⁾, **3**, **4**, **8**, **12–18** und **21** (Gl. 1–4). Die schon beschriebenen Pcp-Dihalogenborane **9**, **10** und **11** werden mit Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)silan als Alkylierungsmittel in vergleichs-

Schema 1. Zur Synthese von Pcp-Borverbindungen



weise besseren Ausbeuten erhalten (Gl. 5); die Reindarstellung von **11** ist jedoch auch auf diesem Wege nicht möglich, da sehr leicht eine Iodidabspaltung unter Ausbildung des Iod(pentamethylcyclopentadienyl)bor(1+) -Kations²⁰⁾ stattfindet. Die nucleophile Substitution des Chloratoms im Boran **13** bzw. eines oder beider Halogenatome im Dichlorboran **9** mit Lithiumalkylen führt zu den Verbindungen **2**, **3**, **6** und **7** (Gl. 6, 7 und 8); Umsetzung von **9** mit zwei bzw. vier Äquivalenten Dimethylamin liefert die Borane **19** und **20**¹⁹⁾ (Gl. 9 und 10); Verbindung **5** erhält man durch Alkylierung von **9** mit Tetramethylstannan¹⁹⁾. Das *closo*-Carboran **22** entsteht aus **9** und dem *nido*-Carbolid-Dianion $Me_2C_2B_9H_9^{2-}$ (Gl. 11), konnte jedoch nicht in Reinsubstanz isoliert werden. Die am Boratom vierfach koordinierten Addukte **23**¹⁹⁾, **24** und **25** werden aus den aromatischen Stickstoffbasen Pyridin und Isochinolin und den entsprechenden Lewis-aciden Borverbindungen gebildet (Gl. 12 und 13). Die Darstellung von **25** ist mit einer η^5 - η^1 -Umlagerung des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden verbunden.

Mit Ausnahme von **11** sind sämtliche Pcp-Borverbindungen thermisch äußerst stabil; sie liegen im Gegensatz zu den wenigen, bisher bekannten Cyclopentadienyl-Borverbindungen als Allylisomere vor, da wegen der hohen Aktivierungsenergie für eine 1,2-Methylgruppenverschiebung^{16,23)} die thermodynamisch stabileren Vinylisomeren nicht gebildet werden²⁴⁾. Die dreifach koordinierten Borane **1**–**21** sind in reinem Zustand farblose Flüssigkeiten bzw. Feststoffe, die bereits durch Spuren Sauerstoff zu violett gefärbten Zersetzungsprodukten unbekannter Zusammensetzung oxidiert werden. Die Hydrolyseempfindlichkeit, die sich bei einigen Verbindungen durch starke Rauchentwicklung an der Luft bemerkbar macht, tritt hier im Vergleich zur Oxidationsanfälligkeit in den Hintergrund. Die vierfach koordinierten Addukte **23**–**25** sind gelb bzw. rot fluoreszierende Feststoffe und ebenso wie das farblose Carboran **22** weit weniger anfällig gegen Oxidation und Hydrolyse. Bei Kühlung ($-20^\circ C$) und unter Inertgas sind alle beschriebenen Borverbindungen mehrere Wochen unverändert haltbar.

Die Verbindungen 1–21 sowie 23 und 24 liegen nach kryoskopischen Molmassebestimmungen in verdünnter Lösung monomer vor. In konzentrierteren Lösungen des Difluorborans 8 und Dioxaborolans 15 können ^{11}B -NMR-spektroskopisch dimere oder höher assoziierte Aggregate nachgewiesen werden. In den Massenspektren von 1–21 sowie 23 und 24 finden sich keine Hinweise auf Assoziatbildung in der Gasphase.

NMR-Daten und Zuordnung

Die ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen 1–25 sind in Tab. 7 zusammengestellt. Moleküle der Struktur $\text{Me}_5\text{C}_5\text{BR}_2$ besitzen eine senkrecht auf der C2–C3–C4–C5-Ebene des Cyclopentadienrings stehende und durch C1 und den Mittelpunkt der Bindung C3–C4 gehende Symmetrieebene; die Methylgruppen $\text{Me}^{2,5}$ und $\text{Me}^{3,4}$ am Cyclopentadienring sind isochron. Somit erwartet man in den ^1H -NMR-Spektren für die ringständigen Methylprotonen drei Signalgruppierungen im Verhältnis 2:2:1. Alle NMR-spektroskopisch „starren“ Verbindungen zeigen die für solche Systeme typischen AA'BB'X-Spektren im Bereich von 1.00–2.10 ppm ($[\text{D}_8]$ Toluol), schnell fluktuierende Systeme hingegen ein gemittelttes Singulett für alle fünf Methylgruppen.

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren erlauben eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Situationen (Tab. 7). Bei Raumtemperatur „starre“ Verbindungen zeigen im Tieffeldbereich zwei Signale bei ca. 130 und 140 ppm für die beiden Gruppen der zwei jeweils äquivalenten olefinischen Ringkohlenstoffe (C-2, -5 und C-3, -4); die Resonanz des quartären C-1-Atoms findet man in den meisten Fällen als relativ intensitätsschwaches, breites Signal bei etwa 40 bis 60 ppm. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen erscheinen in den „starren“ Verbindungen bei ca. 10, 11 und 20 ppm. Bei Pcp-Borboranen mit großen Umlagerungsraten erhält man für alle fünf Ringkohlenstoffe ein gemittelttes Signal bei ca. 120 ppm und für alle Methylgruppen ein Signal bei ca. 12 ppm.

Die ^{11}B -NMR-Spektroskopie bietet prinzipiell keine Unterscheidungsmöglichkeiten zwischen „starren“ und schnell fluktuierenden Systemen. Die beobachteten chemischen Verschiebungen liegen in den für die verschiedenen Verbindungstypen charakteristischen Bereichen²⁵⁾. Während für die Trialkylborane die Resonanzen am weitesten tieffeldverschoben sind (70 bis 90 ppm), kommt es beim Austausch der Alkylgruppen gegen elektronegative Substituenten (SR, NR_2 , OR, F) zu einer mehr oder weniger starken Hochfeldverschiebung: In Abhängigkeit von den Substituenten beträgt die chemische Verschiebung ca. 25 bis 70 ppm (siehe Tab. 7). Die Bor-Resonanzen der Addukte 23, 24 und 25 bzw. des Carborans 22 sind aufgrund der erhöhten Abschirmung am Boratom noch weiter zu höheren Feldstärken verschoben (von ca. +10 bis –20 ppm).

Um anhand der ^1H -NMR-Spektren Aussagen über den Mechanismus der Borwanderung in Pentamethylcyclopentadienyl-Borverbindungen machen zu können, sind ein NMR-spektroskopisch nachweisbarer η^1 -Grundzustand

und eine eindeutige Zuordnung der anisochronen Methylgruppen (Me^1 , $\text{Me}^{2,5}$, $\text{Me}^{3,4}$) im Cyclopentadienteil erforderlich. Bei η^1 -Pcp-Phosphorverbindungen ist dies anhand der unterschiedlichen Kopplungskonstanten ($^3J > ^2J > ^5J > ^4J$) leicht möglich¹⁷⁾, nicht jedoch bei η^1 -Pcp-Borverbindungen, in welchen aufgrund von Quadrupolrelaxationseffekten keine Kopplungen beobachtbar sind. Mit Hilfe von einfachen NOE (Nuclear Overhauser Effect)-Experimenten²⁶⁾ gelingt jedoch auch hier eine Zuordnung, wie sie in Abb. 2 (III) beispielhaft für die Verbindung 15 wiedergegeben ist.

Aus einfachen Permutationsregeln kann abgeleitet werden, daß für eine 1,2-Verschiebung (1,5-sigmatrope Umlagerung) das Spektrum eines AA'BB'X-Systems bei Annäherung an die Koaleszenztemperatur (ausgehend vom Tieftemperaturbereich) eine relative Dominanz des BB'-Teils zeigen sollte. Am Beispiel des Borans 15 ist in Abb. 2 der theoretisch berechnete dem experimentell gefundenen Temperaturgang gegenübergestellt. Alle Pcp-Borverbindungen mit temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren zeigen ein derartiges, für 1,2-Verschiebungen charakteristisches Erscheinungsbild.

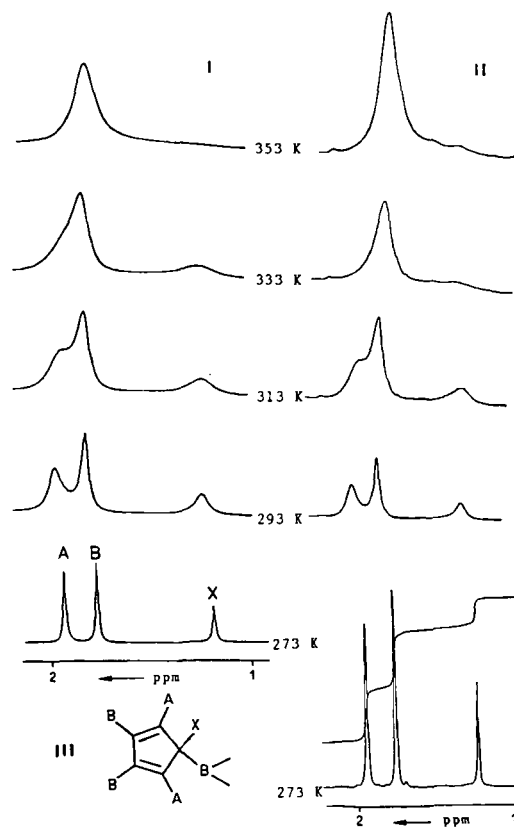
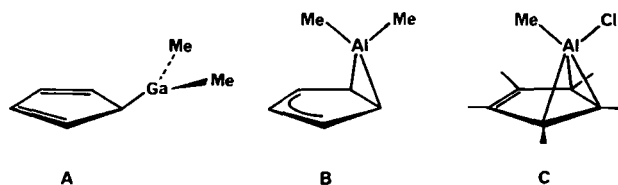


Abb. 2. Berechnetes (I) und experimentelles (II) ^1H -DNMR-Spektrum des Dioxaborolans 15 sowie Zuordnung der Methylgruppen im Pcp-Teil (III)

Wie der Tab. 4 zu entnehmen ist, unterliegen mehrere der untersuchten Borane so schnellen Umlagerungen, daß es nicht gelingt, den Grundzustand „einzufrieren“. Eine η^1 -Struktur liegt zwar auch hier nahe, kann NMR-spektroskopisch jedoch nicht bewiesen werden.

Während Berechnungen von Hoffmann für Cyclopentadienylborane einen η^2 -Grundzustand fordern²⁷⁾, sprechen Rechnungen von Schoeller für einen η^1 -Grundzustand²⁸⁾. Beide Autoren finden allerdings nur geringe Energieunterschiede für diese Bindungssituationen. Experimentelle Befunde bei den höheren Homologen des Bors unterstützen diese Aussagen. So sprechen NMR-, IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an Cp- und Pcp-Aluminium- und -Galliumverbindungen für unterschiedliche Grundzustandsgeometrien. Kristallstrukturuntersuchungen an $H_5C_5GaMe_2$ (*monohapto*)²⁹⁾, $H_5C_5AlMe_2$ (*dihapto*)³⁰⁾ und $Me_3C_5Al(C)Me$ (*trihapto*)³¹⁾ bestätigen schließlich verschiedenartige Haptizitäten (siehe A, B, C).



Um die Annahme von η^1 -Grundzuständen in hoch dynamischen Pcp-Boranen zu bekräftigen, wurde vom Fluorbis(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**12**) beispielhaft eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse des Fluorbis(pentamethylcyclopentadienyl)borans (**12**)

Die wichtigsten Daten zur Kristallstrukturanalyse von **12** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur von **12**. Atomkoordinaten sowie Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 2 und 3 aufgeführt.

Tab. 1. Daten zur Kristallstruktur des Fluorbis(pentamethylcyclopentadienyl)borans (**12**)⁴⁰⁾

Summenformel	$C_{20}H_{30}BF$, Molmasse = 300.25
a	= 862.6(5) pm, b = 864.7(3) pm, c = 1465.6(3) pm
α	= 83.68(3)°, β = 86.96(3)°, γ = 61.70(4)°
V	= 956.681 · 10 ⁶ pm ³
System:	triklin, Raumgruppe: $P\bar{1}$
d_c	= 1.042 g · cm ⁻³
Z	= 2, $F(000)$ = 328
Strahlung:	Mo- K_α , λ = 71.069 pm, μ = 0.602 cm ⁻¹
Min. Transmission	97.31%
Max. Transmission	99.96%
$\Theta_{\min/\max}$	1.5–25.0°
Meßtemperatur	298 K
Gemessene Reflexe	3368
Beobachtete Reflexe	2380 ($F_o > 2\sigma(F_o)$)
Absorptionskorrektur	Empabs
Zahl der verfeinerten Parameter	319
Größte Restelextronendichte	0.2 e · Å ⁻³
R	0.0702
R_w	0.0565

Die Röntgenstrukturanalyse von **12** zeigt, daß die Verbindung in Form diskreter, monomerer Einheiten mit zwei Molekülen in der Elementarzelle vorliegt. Aus der Gesamtgeometrie des Moleküls, aus den B–C-Abständen wie auch aus den C–C-Bindungslängen innerhalb der Cyclopenta-

dienylringe geht eindeutig hervor, daß in **12** eine *monohapto*-Koordination der Cp-Ringe zum Boratom vorliegt. Die beiden Ringsysteme sind vollkommen planar, jedoch nicht co-

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter von **12** (mit Standardabweichungen)

	x	y	z	U_{eq}
F(1)	9640(2)	63(2)	7518(1)	97(1)
B(1)	7903(3)	1203(4)	7503(2)	54(1)
C(1)	7078(3)	1710(3)	6513(2)	50(1)
C(2)	6597(3)	241(3)	6431(2)	56(1)
C(3)	4860(3)	955(3)	6321(2)	55(1)
C(4)	4066(3)	2872(3)	6293(2)	50(1)
C(5)	5323(3)	3331(3)	6395(1)	47(1)
C(6)	7115(3)	1768(3)	8487(2)	48(1)
C(7)	7474(3)	3309(4)	8565(2)	59(1)
C(8)	5925(4)	4767(3)	8650(2)	62(1)
C(9)	4487(3)	4331(3)	8659(1)	55(1)
C(10)	5162(3)	2601(3)	8573(1)	45(1)
C(11)	8405(4)	1735(4)	5769(2)	79(1)
C(21)	7940(4)	-1684(4)	6438(2)	99(1)
C(31)	3813(4)	-13(4)	6225(2)	92(1)
C(41)	2124(3)	4080(4)	6159(2)	86(1)
C(51)	5124(4)	5153(3)	6352(2)	70(1)
C(61)	8050(3)	239(4)	9244(2)	72(1)
C(71)	9299(4)	3139(5)	8583(2)	102(1)
C(81)	5667(5)	6602(4)	8741(2)	108(1)
C(91)	2583(4)	5651(4)	8757(2)	96(1)
C(101)	4172(4)	1561(4)	8617(2)	74(1)

Tab. 3. Atomabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in **12**

B(1)–F(1)	134.4(4)	C(5)–C(51)	149.6(4)
B(1)–C(1)	157.6(6)	C(6)–C(7)	152.1(5)
B(1)–C(6)	158.7(5)	C(6)–C(10)	149.0(4)
C(1)–C(2)	152.9(5)	C(6)–C(61)	154.6(5)
C(1)–C(5)	150.0(5)	C(7)–C(8)	134.5(4)
C(1)–C(11)	154.5(5)	C(7)–C(71)	151.2(6)
C(2)–C(3)	133.4(4)	C(8)–C(9)	145.7(4)
C(2)–C(21)	151.0(5)	C(8)–C(81)	151.4(6)
C(3)–C(4)	145.9(4)	C(9)–C(10)	134.2(4)
C(3)–C(31)	151.3(6)	C(9)–C(91)	150.2(5)
C(4)–C(5)	134.0(4)	C(10)–C(101)	150.1(5)
C(4)–C(41)	150.5(5)		
C(1)–B(1)–F(1)	113.5(3)	C(51)–C(5)–C(4)	127.7(3)
C(6)–B(1)–F(1)	113.5(3)	C(7)–C(6)–B(1)	101.5(3)
C(6)–B(1)–C(1)	133.0(2)	C(10)–C(6)–B(1)	116.4(3)
C(2)–C(1)–B(1)	101.8(3)	C(10)–C(6)–C(7)	102.4(3)
C(5)–C(1)–B(1)	116.4(3)	C(61)–C(6)–B(1)	111.2(3)
C(5)–C(1)–C(2)	102.0(3)	C(61)–C(6)–C(7)	112.4(3)
C(11)–C(1)–B(1)	111.7(3)	C(61)–C(6)–C(10)	112.0(3)
C(11)–C(1)–C(2)	112.2(3)	C(8)–C(7)–C(6)	108.5(3)
C(11)–C(1)–C(5)	111.8(3)	C(71)–C(7)–C(6)	123.8(3)
C(3)–C(2)–C(1)	109.0(3)	C(71)–C(7)–C(8)	127.6(4)
C(21)–C(2)–C(1)	123.5(3)	C(9)–C(8)–C(7)	110.0(3)
C(21)–C(2)–C(3)	127.4(4)	C(81)–C(8)–C(7)	126.3(4)
C(4)–C(3)–C(2)	109.7(3)	C(81)–C(8)–C(9)	123.8(4)
C(31)–C(3)–C(2)	126.9(3)	C(10)–C(9)–C(8)	108.7(3)
C(31)–C(3)–C(4)	123.4(3)	C(91)–C(9)–C(8)	123.8(3)
C(5)–C(4)–C(3)	109.4(3)	C(91)–C(9)–C(10)	127.5(3)
C(41)–C(4)–C(3)	123.2(3)	C(9)–C(10)–C(6)	110.4(3)
C(41)–C(4)–C(5)	127.4(3)	C(101)–C(10)–C(6)	122.6(3)
C(4)–C(5)–C(1)	109.8(3)	C(101)–C(10)–C(9)	126.9(3)
C(51)–C(5)–C(1)	122.3(3)		

planar in Richtung des B–F-Bindungsvektors angeordnet; die Ringebenen schließen einen Winkel von ca. 12° ein, woraus ein C–B–C-Winkel von 133° resultiert. Die überraschend große Abweichung vom erwarteten 120°-Winkel (sp²-Hybridisierung am Bor) spricht dafür, daß der σ -gebundene Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand sterisch sehr anspruchsvoll ist. Die beiden Cyclopentadienylringe lassen sich beim Blick entlang einer gedachten C1–C6-Achse nicht zur Deckung bringen; die Ringe sind um ca. 70° gegeneinander verdreht. Des weiteren sind beide Ringe aus einer Lage senkrecht zur gedachten C1–C6-Achse gleichsinnig ein wenig „abgekippt“. Hieraus resultieren unterschiedliche Winkel zwischen den Atomen C7–C6–B1 und C10–C6–B1 und analog zwischen C2–C1–B1 und C5–C1–B1. Die Geometrie um die gesättigten C-Atome der Cp-Ringe (C1 und C6) ist insgesamt stark verzerrt.

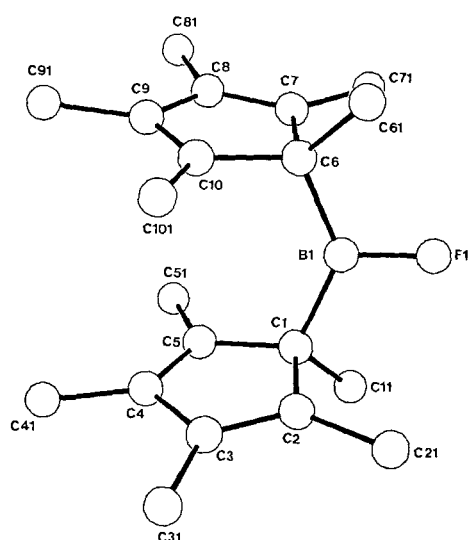


Abb. 3. Molekülstruktur von $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{BF}$ (12)

Aktivierungsparameter für sigmatrope Umlagerungen, Substituenteneffekte

Die aus den DNMR-Spektren der Pcp-Borverbindungen und durch Linienformanalyse¹²⁾ ermittelten Aktivierungsparameter für die sigmatropen Umlagerungen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die gefundenen sehr kleinen oder negativen Aktivierungsentropien sind charakteristisch für intramolekulare, synchrone Prozesse¹²⁾. Beim Vergleich der Aktivierungsenergien wird ersichtlich, daß die Dynamik der Borverbindungen sehr stark von der Koordinationszahl am jeweiligen Boratom beeinflusst wird. So sind Verbindungen mit vier- oder sechsbändigem Boratom wie 22–25 als statische Moleküle zu betrachten; man beobachtet auch bei höheren Temperaturen keine sigmatropen Umlagerungen¹⁹⁾. Es sei bemerkt, daß vergleichbare Verbindungen des Aluminiums hoch dynamisch sind. Dagegen besitzen Borverbindungen der Koordinationszahl 3 fluktuierende Strukturen, wobei die weiteren borständigen Substituenten einen überraschend großen Einfluß auf die Umlagerungsgeschwindigkeit haben. Die Di-

alkylborane 1–4, aber auch die Dihalogenborane 9, 10 und 11 (aber nicht die Fluorverbindung 8) sowie die gemischt substituierten Verbindungen 5, 6, 7, 12, 13 und 16 besitzen Aktivierungsenergien, die kleiner als 5 kcal/mol, also NMR-spektroskopisch nicht meßbar sind. Der Einbau von Alkoxy-, Alkylthio-, Dialkylamino- oder Fluor-Liganden führt zu einer Erhöhung der Aktivierungsbarrieren, die in den Boranen 8, 14, 15 und 17–21 zwischen 5 und 25 kcal/mol liegen. Die Fixierung von Sauerstoff, Schwefel- und Stickstoff-Liganden in fünfgliedrigen Ringsystemen beeinflusst die Aktivierungsparameter nicht wesentlich, ganz im Gegensatz zu den Verhältnissen in vergleichbaren Pcp-Phosphor-Systemen¹⁷⁾.

Tab. 4. Aktivierungsparameter (nach Arrhenius) von Pcp-Borverbindungen [ermittelt aus den ¹H-DNMR-Spektren (Lösungsmittel [D₈]Toluol)]
a) für die 1,2-Verschiebung

Verb.	E_A (kcal/mol)	ΔG_{300}^\ddagger (kcal/mol)	ΔH_{300}^\ddagger (kcal/mol)	ΔS_{300}^\ddagger (cal/grd·mol)
1–7	< 5			
8	12.8 ± 2.0	11.4	12.2	2.8 ± 0.9
9–13	< 5			
14	13.3 ± 0.5	14.4	12.7	–5.7 ± 2.8
15	14.5 ± 0.6	10.9	13.9	10.0 ± 1.4
16	< 5			
17	6.4 ± 0.7	10.2	5.8	–14.8 ± 2.8
18	6.9 ± 0.9	11.3	6.3	–16.6 ± 1.1
19	12.9 ± 0.6	16.5	12.3	–14.4 ± 0.8
20 ^{a)}	20.6 ± 1.2	17.2	20.0	9.5 ± 0.3
21 ^{a)}	23.1 ± 2.1	21.1	22.5	5.0 ± 1.3
22–25 ^{a)}	> 25			

b) für die Rotation um die B–N-Bindung

Verb.	E_A (kcal/mol)	ΔG_{300}^\ddagger (kcal/mol)	ΔH_{300}^\ddagger (kcal/mol)	ΔS_{300}^\ddagger (cal/grd·mol)
19	13.2 ± 0.5	16.8	12.6	–14.0 ± 0.8
20	11.3 ± 0.8	12.9	10.7	–7.4 ± 1.0

^{a)} Im Hochtemperaturbereich in 1,1,2,2-Tetrachlor-[D₂]ethan.

Die nähere Betrachtung der Substituenteneffekte in den dreibindigen Borverbindungen zeigt, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit von der π -Elektronendichte am Boratom der wandernden Gruppierung abhängt. Je höher die Lewis-Acidität (geringe π -Elektronendichte), desto niedriger ist offensichtlich die Aktivierungsenergie für die Umlagerung. Es stellt sich nun die Frage, ob ein quantitativer Zusammenhang zwischen π -Elektronendichte und Aktivierungsenergie hergestellt werden kann. Im folgenden wird deshalb versucht, Aktivierungsenergien mit bekannten, experimentell bestimmten Parametern für die π -Elektronendichte zu korrelieren. Hierzu werden photoelektronenspektroskopische Daten von einer vergleichbaren Verbindungsklasse sowie die Hammett-Konstanten der borständigen Substituenten herangezogen. Aus den Photoelektronen-Spektren verschie-

dener Dimethylborane Me_2BX ist auf die jeweilige π -Elektronendichte q_B^π am Boratom geschlossen worden³⁴. Die PE-Spektren bestätigen die Abnahme der π -Bindungsordnung in der Reihe $\text{X} = \text{NMe}_2, \text{OMe}, \text{F}, \text{SMe}, \text{Cl}$ und Me . Theoretische Berechnungen führen zur gleichen Reihenfolge²⁸. In Abb. 4 sind die Aktivierungsenergien für einige Pcp-Borane $\text{Me}_5\text{C}_5\text{BX}_2$ gegen die q_B^π -Werte von vergleichbaren Dimethylboranen Me_2BX aufgetragen. Die zu beobachtende lineare Beziehung zwischen beiden Größen bestätigt quantitativ den bestimmenden Einfluß der π -Elektronendichte.

Die Hammettschen σ -Konstanten, zunächst nur für aromatenständige Substituenten gültig, sind mittlerweile auch für Substituenten in anderen Systemen entwickelt worden^{32,33}. Die Anwendung dieser Parameter in der Borchemie wird unseres Wissens hier erstmals versucht. Die Hammett-Konstante σ beinhaltet neben dem induktiven Term σ_1 eine weitere, die mesomeren Ligandeneffekte, also π -Bindungsanteile berücksichtigende Größe σ_R . In Abb. 5 sind die Aktivierungsenergien einiger Pcp-Borane gegen die Summe der σ_R -Werte³² der borständigen Substituenten aufgetragen. Die gute Korrelation der experimentell bestimmten E_A -Werte mit den Hammettschen σ_R -Werten zeigt auch hier deutlich die Bedeutung der π -Elektronendichte. Somit erscheint es gerechtfertigt, die π -Elektronendichte in Borverbindungen mit der Aktivierungsenergie in Pcp-Boranen zu korrelieren.

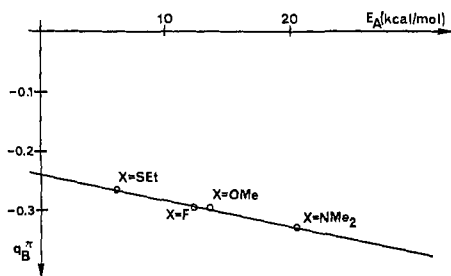


Abb. 4. Korrelation der Aktivierungsenergien von $\text{Me}_5\text{C}_5\text{BX}_2$ mit der π -Orbitalpopulation (q_B^π) von Me_2BX

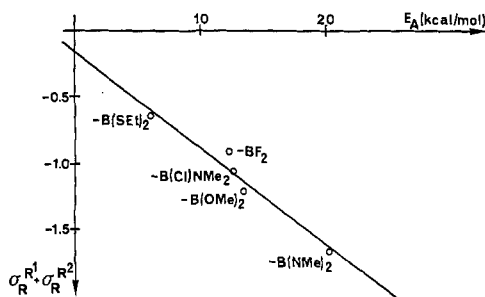


Abb. 5. Korrelation der Aktivierungsenergien von $\text{Me}_5\text{C}_5\text{BR}^1\text{R}^2$ mit der Summe der Hammett-Konstanten ($\sigma_R^1 + \sigma_R^2$)

Bei den Aminoboranen **19** und **20** kann eine π -Wechselwirkung auch durch die Beobachtung einer Rotationsbehinderung um die Bor-Stickstoff-Bindung nachgewiesen werden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Verbindungen treten für die anisochronen Amino-Methylgruppen zwei Singulets auf. Erhöhung der Temperatur führt zur Koaleszenz der

Resonanzsignale, verbunden mit einer Aufhebung der Rotationsbehinderung. Die Aktivierungsenergien (Tab. 4) liegen in dem erwarteten Bereich^{35,36}. Die Rotationsbarriere im Monoaminoboran **19** ist aufgrund des ausgeprägteren π -Bindungsanteils größer als im Diaminoboran **20**. Der für **20** bereits früher berichtete Wert für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger (am Koaleszenzpunkt) von 15.1 kcal/mol¹⁹ stimmt mit dem hier berechneten ($\Delta G_{300}^\ddagger = 12.9$ kcal/mol) überein. In den beiden Aminoboranen **19** und **20** ist prinzipiell auch eine Behinderung der Rotation um die (Pcp)-B-Bindung denkbar. Dieser Prozeß kann jedoch in **19** aufgrund des Auftretens zweier Signale für die Amino-Methylprotonen ausgeschlossen werden und ist für **20** unwahrscheinlich.

Diskussion der Bindungsverhältnisse

Für das Verständnis der zunächst überraschend großen Substituenteneffekte auf die Geschwindigkeit der sigmatropen Umlagerung bedarf es der Information über Geometrie und Energie der jeweiligen Grund- und Übergangszustände. Ähnlich wie bei Pcp-Verbindungen des dreibindigen Phosphors¹⁸ läßt sich der Substituenteneinfluß nur über starke π -Wechselwirkungen zwischen dem Hauptgruppenfragment und dem π -System des Cyclopentadienylteils im η^2 -Übergangszustand erklären. Für den Übergangszustand stellt **E** nach MNDO-Rechnungen die energetisch günstigste Struktur dar^{28,37}. Die in dieser Geometrie möglichen Orbitalwechselwirkungen sind in Abb. 6 wiedergegeben. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) wird durch die Wechselwirkung des p-Orbitals am Bor eines BR_2 -Fragments mit einem π -Orbital des e-Satzes eines Cyclopentadienylfragments beschrieben. Bei der Anwesenheit rückbindungsfähiger Substituenten am Boratom wird durch eine allylartige π -Wechselwirkung die Energie des p-Orbitals und damit auch die Energie des HOMO's entscheidend beeinflusst. Dies wird durch MNDO-Rechnungen²⁸ bestätigt, in welchen steigende Energien für das HOMO im η^2 -Übergangszustand von Pcp-Boranen $\text{Me}_5\text{C}_5\text{BR}_2$ in der Reihenfolge $\text{R} = \text{H}$ (oder auch Alkyl), Cl , SH , F , OH , NH_2 gefunden werden.

Im η^1 -Grundzustand von Pcp-Boranen (siehe **D** und Struktur von **12**) können sich mesomere Effekte in der BR_2 -

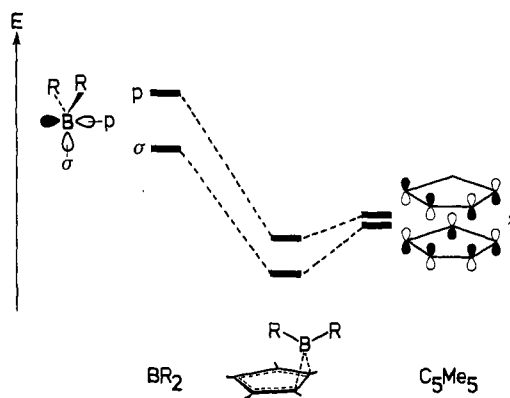
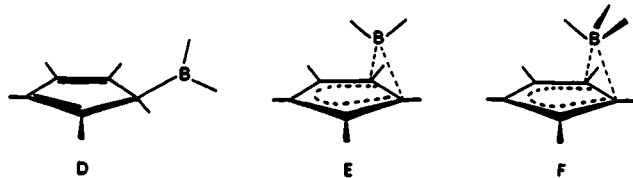


Abb. 6. Grenzorbitale eines BR_2 -Fragments, π -Orbitale (e-Satz) des Cp-Systems und HOMO's des Übergangszustands

Einheit aufgrund fehlender π -Wechselwirkungen nicht auf das Cyclopentadienylsystem auswirken. Grundzustandsenergien werden somit von borständigen Substituenten nicht so entscheidend beeinflusst wie Übergangszustandsenergien. Insgesamt resultiert ein deutlicher Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeit von sigmatropen Umlagerungen.



Die Geometrie des Übergangszustandes für Umlagerungen in Addukten wie **23**, **24** und **25** ist in **F** wiedergegeben. Mesomere Effekte in BR_2^*L -Fragmenten mit sp^3 -hybridisiertem Boratom sind prinzipiell nicht möglich, stärkere Substituenteneinflüsse damit wie bei vergleichbaren Cyclopentadienylsystemen mit isolobalen und isoelektronischen SiR_3 - und PR_3 -Fragmenten¹⁷⁾ nicht zu erwarten. Für die statische Struktur der Addukte **23**–**25** sind in erster Linie sterische Gründe verantwortlich. Eine im Übergangszustand der Umlagerung notwendige weitere Erhöhung der Koordinationszahl am Boratom ist energetisch sehr ungünstig³⁸⁾. Analoge Überlegungen gelten auch für das Carboran **22**, welches ebenfalls eine statische Struktur besitzt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (Ar) durchgeführt. Verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Elementaranalysen: Mikrolaboratorium der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld und Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen; Schmelzpunktbestimmung: Büchi 510 (capillary melting point apparatus); Schwefel- Halogenanalysen nach Schöniger; Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 μ A Emission); Kernresonanzspekren: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz); Heterokern- und temperaturabhängige Messungen: Bruker AM 300 (Hochtemperatur-Messungen auch Bruker WP 80); 1H -NMR (300.13 MHz; TMS externer Standard), ^{11}B -NMR (96.25 MHz; $BF_3 \cdot Et_2O$ externer Standard), ^{13}C -NMR (75.43 MHz; TMS externer Standard), chemische Verschiebungen in ppm, positives Vorzeichen für Verschiebung zu niedrigeren Feldstärken.

Dimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**1**)²²⁾, 1-(Pentamethylcyclopentadienyl)borolan (**3**), 9-(Pentamethylcyclopentadienyl)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**4**), Difluor(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**8**), Fluorbis(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**12**), Chlorbis(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**13**)²¹⁾, Dimethoxy(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**14**), 2-(Pentamethylcyclopentadienyl)-1,3,2-dioxaborolan (**15**), Chlor(ethylthio)(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**16**), Bis(ethylthio)(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**17**), 2-(Pentamethylcyclopentadienyl)-1,3,2-dithiaborolan (**18**), 1,3-Dimethyl-2-(pentamethylcyclopentadienyl)-1,3,2-diazaborolidin (**21**) (siehe Tab. 5 und 7).

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Das jeweilige Edukt wird in Petrolether (30–70°C) bzw. Et_2O gelöst und bei –40°C zu einer Suspension von Pcp-lithium (hergestellt aus PcpH und *n*-Butyllithium in Petrolether bzw. Et_2O) getropft. Nach teilweise mehrstün-

Tab. 5. Experimentelle und analytische Daten der Verbindungen **1**, **3**, **4**, **8**, **12**–**18**, **21**

Me_2C_5Li g (mmol)	Edukt	Produkt	Schmp. [°C] Sdp. [°C/Torr]	Ausb. g (%)
4.22 (29.7)	Me_2BBr	1	62/6	3.34 (64)
3.88 (27.3)	$(-CH_2-)_4BCl$	3	53/1	3.75 (68)
4.33 (30.5)	$BBN-OMe^a)$	4	28–32 102/0.5	5.62 (72)
2.96 (20.8)	$BF_3 \cdot Et_2O$	8	83–85/10	2.91 (76)
7.86 (55.3)	$BF_3 \cdot Et_2O^{b,d)}$	12	65 82–85/0.1	6.30 (76)
4.05 (28.5)	$Me_2C_5BCl_2$	13	83–85	6.04 (67)
3.59 (25.3)	$(MeO)_2BCl^c)$	14	82–84/7	4.10 (78)
4.85 (34.1)	$(-CH_2O-)_2BCl$	15	62–65 60/0.5	4.85 (69)
4.35 (30.6)	$EtSBCl_2$	16	92–95/1.5	5.49 (82)
5.05 (35.5)	$(EtS)_2BCl$	17	112/1.5	7.81 (82)
3.98 (28.0)	$(-CH_2S-)_2BCl$	18	68–70 75/0.5	5.67 (85)
5.89 (41.4)	$(-CH_2N(Me)-)_2BCl^d)$	21	84–86/1	5.19 (54)

Verb.	Summenformel (Molmasse)	$C^{39)}$	Analyse H	F, N, S
1	$C_{12}H_{21}B$ (176.1)	Ber. 81.80 Gef. 79.52	12.02 11.36	
3	$C_{14}H_{23}B$ (202.1)	Ber. 83.14 Gef. 82.57	11.47 11.55	
4	$C_{18}H_{29}B$ (256.1)	Ber. 84.34 Gef. 83.91	11.41 10.95	
8	$C_{10}H_{15}BF_2$ (184.0)	Ber. 65.22 Gef. 63.20	8.22 8.96	F 20.65 F 20.1
12	$C_{20}H_{30}BF$ (300.1)	Ber. 79.97 Gef. 76.94	10.08 10.11	F 6.33 F 5.9
13	$C_{20}H_{30}BCl$ (316.6)	Ber. 75.84 Gef. 74.05	9.54 9.46	
14	$C_{12}H_{21}BO_2$ (208.1)	Ber. 69.22 Gef. 70.56	10.17 10.01	
15	$C_{12}H_{19}BO_2$ (206.1)	Ber. 69.89 Gef. 67.03	9.30 9.56	
16	$C_{12}H_{20}BClS$ (242.6)	Ber. 59.40 Gef. 59.76	8.31 7.43	S 13.22 S 12.9
17	$C_{14}H_{25}BS_2$ (268.2)	Ber. 62.64 Gef. 62.10	9.40 8.93	S 23.91 S 23.1
18	$C_{12}H_{19}BS_2$ (238.2)	Ber. 60.47 Gef. 59.41	8.04 8.69	S 26.92 S 25.9
21	$C_{14}H_{25}BN_2$ (232.1)	Ber. 72.39 Gef. 71.83	10.86 12.25	N 12.07 N 12.40

Falls nicht anders angegeben werden die Reaktionen in Petrolether (30–70°C) durchgeführt. – ^{a)} BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl. – ^{b)} Lösungsmittel Petrolether (100–140°C). – ^{c)} In Diethylether. – ^{d)} 12 h Rückfluß.

digem Erhitzen unter Rückfluß wird das ausgefallene Lithiumsalz abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Die Isolierung bzw. Reinigung erfolgt durch fraktionierende Destillation und/oder Umkristallisation aus *n*-Hexan.

*Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)boran (9)*¹⁹, *Dibrom(pentamethylcyclopentadienyl)boran (10)*¹⁹, *Diiod(pentamethylcyclopentadienyl)boran (11)*¹⁹ (siehe Tab. 7)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 2.25 g (19.2 mmol) Bortrichlorid (bei 9), 4.81 g (19.2 mmol) Bortribromid (bei 10) bzw. 7.41 g (19.2 mmol) Bortriiodid (bei 11) in 50 ml Dichlormethan gibt man bei -40°C langsam 4.00 g (19.2 mmol) Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)silan in 20 ml Dichlormethan. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. erhält man durch fraktionierende Destillation 3.85 g (92%) des Chlorborans 9 als farblose bzw. 1.88 g (32%) des Bromborans 10 als gelbliche Flüssigkeit. Verbindung 10 zersetzt sich zu einem großen Teil bei der Destillation. Das Iodboran 11 kann nur spektroskopisch nachgewiesen werden. Die analytischen Daten stimmen mit den in Lit.²⁰⁾ beschriebenen überein.

Methylbis(pentamethylcyclopentadienyl)boran (2), *1-(Pentamethylcyclopentadienyl)borolan (3)*, *Chlor(mesityl)(pentamethylcyclopentadienyl)boran (6)*, *tert-Butylchlor(pentamethylcyclopentadienyl)boran (7)* (siehe Tab. 6 und 7)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die lithiumorganischen Verbindungen werden in wenig Petrolether (30–70°C) gelöst bzw. suspendiert und bei -30°C zu einer Lösung von stöchiometrischen Mengen des Pcp-borhalogenids in Petrolether (30–70°C) getropft. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemp. bzw. kurzem Erhitzen unter Rückfluß wird das ausgefallene Lithiumhalogenid abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Die Isolierung der Produkte erfolgt durch fraktionierende Destillation und/oder Umkristallisation aus *n*-Hexan. Die Synthese der Verbindung 3 auf diesem Wege gelingt nur, wenn nach dem Verdünnungsprinzip gearbeitet wird.

Tab. 6. Experimentelle und analytische Daten der Verbindungen 2, 3, 6, 7

Edukt (g/mmol)	Reagenz/Solv. ^{a)}	Produkt	Schmp. [°C] Sdp. [°C/Torr]	Ausb. g (%)
13 (5.02/15.9)	MeLi/PE	2	55–57	4.14 (88)
9 (4.67/21.5)	Li(CH ₂) ₄ Li/Et ₂ O	3	78/4	1.83 (42)
9 (3.90/18.0)	MesLi/PE ^{h,c)}	6	73–75	4.38 (81)
9 (4.12/19.0)	<i>t</i> BuLi/PE	7	63–65/0.1	3.53 (78)

Verb.	Summenformel (Molmasse)	C ³⁹⁾	Analyse H	Cl
2	C ₂₁ H ₃₃ B (296.3)	Ber. 85.12 Gef. 84.15	11.23 11.95	
3	C ₁₄ H ₂₃ B (202.1)	Ber. 83.14 Gef. 82.36	11.47 10.88	
6	C ₁₉ H ₂₆ BCl (300.6)	Ber. 75.86 Gef. 72.07	8.72 8.07	11.80 11.0
7	C ₁₄ H ₂₄ BCl (238.5)	Ber. 70.43 Gef. 70.18	10.14 10.27	14.86 13.9

^{a)} Wenn nicht anders angegeben, werden die Reaktionen bei 0°C durchgeführt. – ^{b)} 4 h Rückfluß. – ^{c)} Mes = Mesityl; PE = Petrolether (30–70°C).

Tab. 7. Spektroskopische Daten der Verbindungen 1–25 (alle Spektren wurden bei 25°C gemessen; δ-Werte in ppm, Intensitäten in Klammern; n. i. = nicht identifizierbar)

Verb.	¹ H-NMR ^{a)}	¹¹ B-NMR ^{b)}	¹³ C-NMR ^{c)}
1	BC ₅ Me ₅ BMe ₂	1.65 s (15) 0.45 s (6)	83.7 s Me ₅ C ₅ 123.1 Me ₅ C ₅ 11.8 B–Me n. i.
2	BC ₅ Me ₅ BMe	1.62 s (15) 0.19 s (3)	87.2 s Me ₅ C ₅ 123.8 Me ₅ C ₅ 11.9 B–Me n. i.
3	BC ₅ Me ₅ α-CH ₂ β-CH ₂	1.62 s (15) 1.04 m (4) 1.15 m (4)	85.9 s Me ₅ C ₅ 133.6 Me ₅ C ₅ 12.2 B–CH ₂ 26.7 B–CH ₂ –CH ₂ 27.9
4	BC ₅ Me ₅ BBN	1.74 s (15) 1.70 m (14) –1.05	87.9 s Me ₅ C ₅ 130.7 Me ₅ C ₅ 14.0 BBN–C 31.1 ^{d)} 33.2, 23.3
5	BC ₅ Me ₅ BMe	1.78 s (15) 0.39 s (3)	70.1 s Me ₅ C ₅ 123.5 Me ₅ C ₅ 12.1 B–Me n. i.
6	BC ₅ Me ₅ arom. H o-Me p-Me	1.81 s (15) 6.73 s (2) 2.10 s (6) 2.28 s (3)	70.2 s Me ₅ C ₅ 122.4 Me ₅ C ₅ 12.1 Mes-C 142.7, 141.3, 135.2, 129.6 21.9, 21.2
7	BC ₅ Me ₅ B– <i>t</i> Bu	1.73 s (15) 0.79 s (6) 0.68 s (3)	69.8 s Me ₅ C ₅ 123.9 Me ₅ C ₅ 12.1 CMe ₃ 24.8 CMe ₃ 29.9, 28.7
8	BC ₅ Me ₅	1.73 s	27.3 t ^{d)} –18.9 s ^{b)} Me ₅ C ₅ 121.7 Me ₅ C ₅ 11.9
9	BC ₅ Me ₅	1.81 s	59.9 s Me ₅ C ₅ 123.9 Me ₅ C ₅ 12.4
10	BC ₅ Me ₅	1.85 s	59.5 s Me ₅ C ₅ 122.6 Me ₅ C ₅ 12.2
11	BC ₅ Me ₅	1.82 s	51.2 s
12	BC ₅ Me ₅	1.54 s	53.0 d ^{e)} Me ₅ C ₅ 129.1 Me ₅ C ₅ 11.9
13	BC ₅ Me ₅	1.58 s	74.2 s Me ₅ C ₅ 121.1 Me ₅ C ₅ 12.0
14	BC ₅ Me ₅ BOMe	1.82 s (6), 1.74 s (6), 1.22 s (2) 3.23 s (6)	29.5 s Me ₅ C ₅ 140.5, 135.4, 52.32 ^{d)} Me ₅ C ₅ 19.1, 11.6, 11.1 BOMe 65.3
15	BC ₅ Me ₅ B–OCH ₂	1.93 s (6) 1.77 s (6) 1.22 s (3) 3.61 s (4)	34.4 s 5.3 s ^{b)} Me ₅ C ₅ 139.0, 134.3, 45.2 Me ₅ C ₅ 16.0, 10.7 ^{b)}
16	BC ₅ Me ₅ BSCH ₂ BSCH ₂ CH ₃	1.63 s (15) 2.77 q (2) ^{j)} 1.26 t (3) ^{j)}	59.7 s Me ₅ C ₅ 123.0 Me ₅ C ₅ 12.5 BSCH ₂ 22.1 BSCH ₂ CH ₃ 16.1
17	BC ₅ Me ₅ BSCH ₂ BSCH ₂ CH ₃	1.69 s (15) 2.54 q (4) ^{k)} 1.09 t (6) ^{k)}	64.8 s Me ₅ C ₅ 122.4 Me ₅ C ₅ 12.5 BSCH ₂ 22.3 BSCH ₂ CH ₃ 16.2
18	BC ₅ Me ₅ BSCH ₂	1.65 s (15) 3.11 s (4)	71.2 s Me ₅ C ₅ 121.8 Me ₅ C ₅ 12.5 BSCH ₂ 37.5
19	BC ₅ Me ₅ BNMe ₂	1.83 s (6), 1.75 s (6), 1.32 s (3) 2.72 s (3), 2.12 s (3)	38.1 s Me ₅ C ₅ 142.0, 134.3, 54.8 Me ₅ C ₅ 23.5, 11.5, 11.0 BNMe ₂ 41.7, 37.1
20	BC ₅ Me ₅ BNMe ₂	1.83 s (6), 1.79 s (6), 1.17 s (3) 2.66 s (6), 2.26 s (6)	34.6 s Me ₅ C ₅ 145.1, 132.8, 40.0 Me ₅ C ₅ 24.0, 12.0, 11.3 BNMe ₂ 39.5

Tab. 7 (Fortsetzung)

Verb.	¹ H-NMR ^{a)}	¹¹ B-NMR ^{b)}	¹³ C-NMR ^{c)}
21	BC ₅ Me ₅	1.80 s (6), 1.79 s (6), 1.19 s (3)	32.8
	BNCH ₂	2.94 s (4)	
	BNMe	2.58 s (6)	
			Me ₅ C ₅ 142.3, 132.9, 35.4 Me ₅ C ₅ 19.9, 11.6, 10.9 NCH ₂ 49.3 NMe 32.3
22	BC ₅ Me ₅	1.76 s (6), 1.55 s (6), 1.18 s (3)	-5.1 s (2) -8.5 (1) -9.7 s (4)
	Carb.-Me	1.27 s (6)	-10.4 s (3)
			Me ₅ C ₅ 141.4, 136.3, 73.6 Me ₅ C ₅ 22.5, 14.1, 11.1 Carb.-C 72.9 Carb.-Me 19.8
			Me ₅ C ₅ 143.1, 134.8, 57.1 ^{d)} Me ₅ C ₅ 13.3, 11.0, 10.4 NC ₃ H ₅ 144.0, 141.4, 121.6
23	BC ₅ Me ₅	2.02 s (6), 1.35 s (9)	10.9 s
	BNC ₃ H ₅	7.77– 8.62 m (5)	
			Me ₅ C ₅ 144.4, 135.1, 56.0 Me ₅ C ₅ 14.9, 11.2, 10.9 NC ₃ H ₇ 149.1, 141.8, 136.7, 129.1, 128.5, 126.2, 125.80, 122.4, 119.0
			Me ₅ C ₅ 143.1, 134.8, 57.1 ^{d)} Me ₅ C ₅ 13.3, 11.0, 10.4 NC ₃ H ₅ 144.0, 141.4, 121.6
24	BC ₅ Me ₅	2.10 s (6), 1.41 s (3), 1.12 s (6)	10.9 s
	BNC ₃ H ₇	7.32– 8.52 m (7)	
			Me ₅ C ₅ 144.4, 135.1, 56.0 Me ₅ C ₅ 14.9, 11.2, 10.9 NC ₃ H ₇ 149.1, 141.8, 136.7, 129.1, 128.5, 126.2, 125.80, 122.4, 119.0
			Me ₅ C ₅ 143.1, 134.8, 57.1 ^{d)} Me ₅ C ₅ 13.3, 11.0, 10.4 NC ₃ H ₅ 144.0, 141.4, 121.6
25	BC ₅ Me ₅	1.60 s (6), 1.42 s (9)	-19.1 s ^{e)}
	BNC ₃ H ₅	7.50– 8.59 m (10)	-128.2 s
			Me ₅ C ₅ 143.1, 134.8, 57.1 ^{d)} Me ₅ C ₅ 13.3, 11.0, 10.4 NC ₃ H ₅ 144.0, 141.4, 121.6

^{a)} In [D₈]Toluol. – ^{b)} In CH₂Cl₂. ¹¹B-entkoppelt. – ^{c)} In CDCl₃, ¹H-entkoppelt. – ^{d)} J_{BF} = 85.8 Hz. – ^{e)} J_{BF} = 105.9 Hz. – ^{f)} Breites Signal. – ^{g)} Die Löslichkeit der Verbindung **25** in den üblichen Lösungsmitteln ist zu gering. – ^{h)} Bei höheren Konzentrationen. – ⁱ⁾ J_{HH} = 7.0 Hz. – ^{k)} J_{HH} = 7.6 Hz.

Chlor(dimethylamino)(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**19**), Bis(dimethylamino)(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**20**)¹⁹⁾, (siehe Tab. 7).

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 2.54 g (56.4 mmol) bzw. 4.08 g (112.8 mmol) Dimethylamin in 80 ml bzw. 170 ml Petrolether (30–70°C) gibt man bei –30°C 6.12 g (28.2 mmol) **9** in 80 ml Petrolether (30–70°C). Nach Abtrennung des Ammoniumsalzes und Entfernen des Lösungsmittels erhält man beide Verbindungen durch fraktionierende Destillation.

19: Sdp. 43°C/0.05 Torr; Ausb. 4.83 g (76%).

C₁₂H₂₁BClN (225.6) Ber. C 63.90 H 9.38 N 6.21
Gef. C 63.62 H 9.47 N 6.47

20: Sdp. 69°C/0.05 Torr; Ausb. 3.76 g (57%).

C₁₄H₂₇BN₂ (234.2) Ber. C 71.80 H 11.62 N 11.96
Gef. C 71.10 H 11.10 N 11.00

Chlor(methyl)(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**5**)¹⁸⁾ (siehe Tab. 7): Zu 1.10 g (5.0 mmol) **9** in 5 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. tropfenweise 0.90 g (5.0 mmol) Tetramethylstannan. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des gebildeten Chlor-trimethylstannans erhält man **5** durch fraktionierende Destillation. Sdp. 43°C/1 Torr; Ausb. 0.83 g (84%).

C₁₁H₁₈BCl (169.5) Ber. C 67.18 H 9.28
Gef. C 66.89 H 10.00

1,2-Dimethyl-3-(pentamethylcyclopentadienyl)-cyclo-1,2-dicarbododecaboran(**10**) (**22**) (siehe Tab. 7): Zu einer Lösung von

4.74 g (22.6 mmol) des Natriumcarbollids Me₂C₂B₉H₉Na₂ in 100 ml Benzol gibt man bei –50°C tropfenweise 5.47 g (25.2 mmol) **9** in 20 ml Benzol. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Natriumchlorid abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Verbindung **22** wurde nicht analysenrein erhalten. Es liegen nur spektroskopische Daten vor.

Pyridin-Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**23**)¹⁹⁾, Isochinolin-Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**24**) (siehe Tab. 7): Zu jeweils 2.00 g (9.2 mmol) **9** in 70 ml Petrolether (30–70°C) gibt man bei –20°C tropfenweise 0.73 g (9.2 mmol) Pyridin bzw. 1.19 g (9.2 mmol) Isochinolin in 10 ml Petrolether (30–70°C). Der sofort ausfallende gelbe bzw. rote Niederschlag wird abfiltriert und aus Dichlormethan umkristallisiert.

23: Schmp. 190°C (Zers.); Ausb. 1.66 g (67%).

C₁₅H₂₀BCl₂N (296.1) Ber. C 59.17 H 7.10 N 4.93
Gef. C 60.78 H 7.28 N 4.97

24: Schmp. 140–145°C (Zers.); Ausb. 1.08 g (34%).

C₁₉H₂₂BCl₂N (346.1) Ber. C 65.90 H 6.41 N 4.05
Gef. C 64.24 H 6.60 N 3.81

Iod(pentamethylcyclopentadienyl)bis(pyridin)bor(1+)-tetraiodoborat (**25**) (siehe Tab. 7): Zu einer Lösung von 3.00 g (3.8 mmol) Iod(pentamethylcyclopentadienyl)bor(1+)-tetraiodoborat in 60 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. 0.61 g (7.7 mmol) Pyridin in 10 ml Dichlormethan. Nach 24 h wird das gelbe Addukt abgetrennt und aus Dichlormethan umkristallisiert. Schmp. 100°C (Zers.); Ausb. 1.02 g (28%).

C₂₀H₂₅B₂I₃N₂ (949.5) Ber. C 25.30 H 2.65 I 66.90 N 2.95
Gef. C 23.90 H 2.43 I 65.9 N 3.25

CAS-Registry-Nummern

1: 68250-28-2 / 2: 106975-53-5 / 3: 106975-54-6 / 4: 106975-55-7 / 5: 71267-44-2 / 6: 106975-56-8 / 7: 106975-57-9 / 8: 95242-88-9 / 9: 60828-63-9 / 10: 71245-46-0 / 11: 71245-47-1 / 12: 106975-58-0 / 13: 69248-31-3 / 14: 106975-59-1 / 15: 106975-60-4 / 16: 106975-61-5 / 17: 106975-62-6 / 18: 106987-76-2 / 19: 106975-63-7 / 20: 60828-64-0 / 21: 106975-64-8 / 22: 106947-79-9 / 23: 71245-48-2 / 24: 106947-81-3 / 25: 106947-83-7 / Me₅C₅SiMe₃: 87778-95-8 / MeLi: 917-54-4 / MeLi: 5806-59-7 / Li(CH₃)₄Li: 2123-72-0 / tBuLi: 594-19-4 / Me₂NH: 124-40-3 / Me₃C₅Li: 51905-34-1 / Me₂BBr: 5158-50-9 / Me₂C₂B₉H₉Na₂: 106947-80-2 / Me₅C₅BI[⊕]·BI[⊖]: 106947-85-7 / (–CH₂CH₂–)₂BCl: 1692-29-1 / BBN–OMe: 38050-71-4 / BF₃·Et₂O: 109-63-7 / (MeO)₂BCl: 868-81-5 / (–CH₂O–)₂BCl: 1192-03-6 / EtSiCl₂: 98025-77-5 / (EtS)₂BCl: 98019-38-6 / (–CH₂S–)₂BCl: 1870-71-9 / (–CH₂N(Me)–)₂BCl: 17739-11-6 / Bortrichlorid: 10294-34-5 / Bortribromid: 10294-33-4 / Bortriiodid: 13517-10-7 / Pyridin: 110-86-1 / Isochinolin: 119-65-3 / Tetramethylstannan: 594-27-4

¹⁾ T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3** (1956) 104.

²⁾ V. A. Mironov, E. V. Sobolev, A. N. Elizarova, *Tetrahedron* **19** (1963) 1939.

³⁾ K. Alder, H. J. Ache, *Chem. Ber.* **95** (1962) 503, 511.

⁴⁾ W. R. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009.

⁵⁾ N. M. Sergeev, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **9** (1973) 1.

⁶⁾ N. M. Sergeev, G. I. Avramenko, A. V. Kisin, V. A. Korenevsky, Yu. A. Ustyuyuk, *J. Organomet. Chem.* **32** (1971) 55.

⁷⁾ A. Davison, P. E. Rakita, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 289.

⁸⁾ S. R. Stobart, *J. Organomet. Chem.* **33** (1971) C 11.

⁹⁾ B. Deubzer, M. Elian, E. O. Fischer, H. P. Fritz, *Chem. Ber.* **103** (1970) 799.

¹⁰⁾ M. J. Bennett jr., F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippart, S. M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4371.

¹¹⁾ C. H. Campbell, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1318.

¹²⁾ J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London 1982, und dort zitierte Literatur.

- ¹³⁾ Im Prinzip geht man so vor, daß aus temperaturabhängigen ¹H-NMR-Messungen Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Temperaturen berechnet werden, die mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (ein analoger Weg führt über die Eyring-Gleichung) die temperaturabhängige Aktivierungsenergie E_A , die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger , die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger und die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger liefern.
- ¹⁴⁾ P. Jutzi, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **26** (1978) 422, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁵⁾ P. Jutzi, Fluxional Monohapto-Cyclopentadienyl Compounds of Main-Group Elements, *Chem. Rev.* **86** (1986) 983, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁶⁾ P. Jutzi, H. Saleske, D. Nadler, *J. Organomet. Chem.* **188** (1976) C8–C10.
- ¹⁷⁾ P. Jutzi, H. Saleske, *Chem. Ber.* **117** (1984) 222.
- ¹⁸⁾ W. W. Schoeller, *Z. Naturforsch., Teil B.* **38** (1983) 1635.
- ¹⁹⁾ P. Jutzi, A. Seufert, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2481.
- ²⁰⁾ P. Jutzi, A. Seufert, *Angew. Chem.* **89** (1977) 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 330.
- ²¹⁾ P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* **161** (1978) C5–C7.
- ²²⁾ H. D. Johnson, T. W. Hartford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 242.
- ²³⁾ S. McLean, D. M. Findley, *Can. Chem. Soc.* **48** (1970) 3107.
- ²⁴⁾ In H₅C₅-Boranen ist das Boratom ausschließlich vinyllisch an den Ring gebunden (Isomerengemisch). Die sich bei der Synthese zunächst bildenden Allylisomeren lagern sich sehr schnell durch Prototropie in die energieärmeren Vinylisomeren um.
- ²⁵⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, 1. Aufl., S. 9, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- ²⁶⁾ Dazu wird bei einem ¹H-NMR-Doppelresonanz-Experiment ein Zweitfeld mit der Resonanzfrequenz der Protonen von X (allyllisch gebundene Methylgruppe) eingestrahlt. Beobachtet man nur die Resonanzlinien A bzw. B, so läßt sich aufgrund der relativen Intensitätsänderung beider Signale eine Zuordnung der zu X benachbarten Gruppe treffen.
- ²⁷⁾ N. T. Anh, M. Elian, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 110.
- ²⁸⁾ W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2233.
- ²⁹⁾ K. Mertz, F. Zettler, H. D. Hansen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **122** (1976) 159.
- ³⁰⁾ B. Teclé, W. R. Corfield, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 458.
- ³¹⁾ P. R. Schonberg, R. T. Paine, C. F. Campana, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7726.
- ³²⁾ S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.* **10** (1973) 1, und dort zitierte Literatur.
- ³³⁾ M. Charton, *Prog. Phys. Org. Chem.* **10** (1973) 81.
- ³⁴⁾ H.-O. Berger, J. Kroner, H. Nöth, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2266, und dort zitierte Literatur.
- ³⁵⁾ K. N. Scott, W. S. Brey, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 1703.
- ³⁶⁾ R. H. Neilson, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 7.
- ³⁷⁾ Im CpAlMe₂ (**B**) ist dies der Grundzustand. Nach theoretischen Berechnungen verläuft die Umlagerung in Cp-Boranen unter Inversion am Boratom²⁶⁾; experimentell läßt sich dies aufgrund der planaren Geometrie am Bor (sp²-Hybridisierung) nicht nachweisen.
- ³⁸⁾ Energetisch günstiger sind die Verhältnisse bei analogen Aluminiumverbindungen, die eine fluktuierende Struktur besitzen.
- ³⁹⁾ Erfahrungsgemäß liefern die Kohlenstoff-Bestimmungen zum Teil wenig brauchbare Werte (Borcarbid-Bildung). Siehe hierzu auch z. B. H. Grundtke, P. I. Paetzold, *Chem. Ber.* **104** (1971) 1136; H. Nöth, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3104; H. Nöth, H. Pommerening, *ibid.* **114** (1981) 3044; C. K. Narula, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2532; H. Nöth, H. Prigge, *Chem. Ber.* **119** (1986) 338.
- ⁴⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52159, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[270/86]