

# [2 + 2]-Cycloaddition von Iminoboranen mit einem Neopentylidentantal-Komplex

Holger Braunschweig<sup>a</sup>, Peter Paetzold<sup>\*a</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen<sup>a</sup>,  
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen – Gesamthochschule<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 25. Oktober 1989

**Key Words:** [2 + 2] Cycloaddition / Iminoborane / Carbene–metal complex / Azaboratantalacyclobutane / Tantalum complex

## [2 + 2] Cycloaddition of Iminoboranes to a Neopentylidenetantalum Complex

The neopentylidene complex  $(\eta\text{-Cp})\text{Cl}_2\text{Ta}=\text{CH}t\text{Bu}$  (**1**) and the iminoboranes  $\text{R}'\text{B}\equiv\text{NR}$  (**2a–d**,  $\text{R}'/\text{R} = \text{Et}/t\text{Bu}$ ,  $\text{Bu}/t\text{Bu}$ ,  $i\text{Bu}/i\text{Bu}$ ,  $\text{Ph}/t\text{Bu}$ ) undergo a [2 + 2] cycloaddition yielding the cor-

responding 1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutanes **3a–d**. The crystal and molecular structure of **3c** is reported.

Iminoborane  $\text{R}'\text{B}\equiv\text{NR}$  sind als Komponenten in [2 + 2]-Cycloadditionen wohlbekannt<sup>1)</sup>. Wir erwarten einen mehr oder weniger konzertierten Verlauf dieser nicht-radikalischen Kopf-Schwanz-Cyclisierung, wobei das am stärker elektronegativen Schwanz einer jeden Komponente lokalisierte  $\pi$ -Elektronenpaar dem elektropositiveren Kopf der anderen Komponente zugeschoben wird. Für einen Übergangsmetall-Carben-Komplex bedeutet dies, daß nur solche Komplexe reagieren können, bei denen das  $\pi$ -Elektronenpaar der  $\text{M}=\text{C}$ -Bindung stärker am elektronegativen Kohlenstoff-Atom lokalisiert ist, das sind die Carben-Komplexe vom Schrock-Typ. Tatsächlich reagieren Iminoborane im umgekehrten Falle, also mit Carben-Komplexen vom Fischer-Typ, nicht im Sinne einer [2 + 2]-Cycloaddition<sup>2)</sup>.

Als typisches Beispiel für einen Carben-Komplex vom Schrock-Typ haben wir den Neopentyliden-Komplex **1** des Tantal<sup>3)</sup> mit den Iminoboranen **2a–e** umgesetzt und dabei nach Gl. (1) die Cycloaddukte **3a, b, d, e** als grüne Feststoffe, **3c** als violett Produkt erhalten. Die Produkte **3a–d** sind bis ca. 100°C thermisch stabil. Dagegen zerfällt der grüne Feststoff **3e**, wie wir früher schon

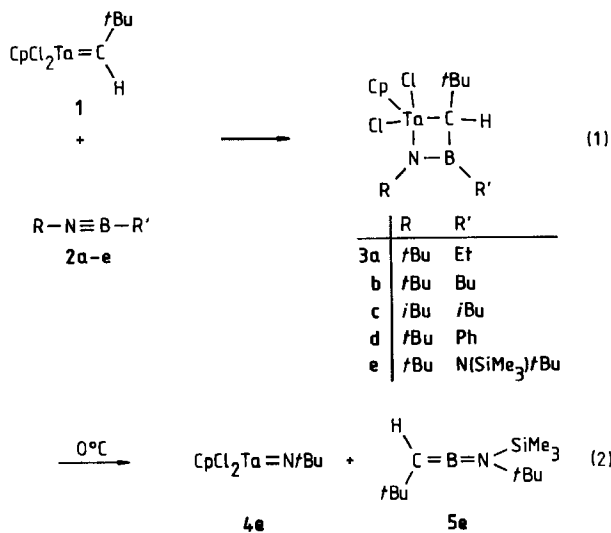
berichtet hatten, bei 0°C metathetisch nach Gl. (2) in das Tantalimid **4e** und das Amino(neopentyliden)boran **5e**<sup>4)</sup>. Der Zerfall von **3a–d** oberhalb von 100°C genügt nicht Gl. (2), vielmehr beobachtet man die Abspaltung von HCl.

Die Konstitution der Cycloaddukte **3a–d** ergibt sich mit hinreichender Sicherheit aus den charakteristischen Verschiebungen, Intensitäten und Kopplungsmustern der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale und aus der Übereinstimmung entsprechender Signale in den vier chemisch nahe verwandten Produkten (Tab. 1). Darüber hinaus haben wir die Struktur von **3c** durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die Molekülstruktur von **3c** geht aus Abb. 1 hervor;

Tab. 1. NMR-Daten der 1-Aza-2-bora-4-tantalacyclobutane **3a–d**

	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>
<sup>1</sup> H <sup>a)</sup>				
1-R	1.27 (s)	1.29 (s)	0.72–2.29 <sup>b)</sup>	1.13 (s)
2-R'	0.89–1.38	0.90–2.04	4.18 (d)	7.15–7.58
3-CH	2.59 (s)	2.65 (s)	2.54 (s)	2.91 (s)
3- <i>t</i> Bu	1.22 (s)	1.26 (s)	1.13 (s)	1.10 (s)
Cp	6.04 (s)	6.06 (s)	6.66 (s)	6.09 (s)
<sup>11</sup> B <sup>c)</sup>	43.6	44.2	40.9	45.0
<sup>13</sup> C <sup>d)</sup>				
1-R	34.5 (q)	34.3 (q)	26.1 (q)	34.4 (q)
	63.5 (s)	64.0 (s)	26.5 (q)	65.0 (s)
			31.1 (d)	
			67.7 (t)	
2-R'	10.2 (q)	14.3 (q)	20.7 (q)	127.6 (d)
	<sup>e)</sup>	21.5 (t)	20.8 (q)	132.8 (d)
		27.5 (t)	25.7 (d)	<sup>e)</sup>
		28.6 (t)	<sup>e)</sup>	
3-CH	<sup>e)</sup>	100.3 (d)	102.4 (d)	98.7 (d)
3- <i>t</i> Bu	31.6 (q)	31.4 (q)	33.9 (q)	31.6 (q)
	37.6 (s)	37.5 (s)	37.6 (s)	37.3 (s)
Cp	115.6 (d)	117.6 (d)	115.8 (d)	118.1 (d)

<sup>a)</sup> Bruker WP 80; in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , **3c** in  $\text{CDCl}_3$ . — <sup>b)</sup> m für *Bi*Bu und  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  von *Ni*Bu; d für  $\text{NCH}_2$ . — <sup>c)</sup> Jeol JNM-PS-100; in THF, **3c** in  $\text{CDCl}_3$ . — <sup>d)</sup> Bruker WH 270; in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , **3c** in  $\text{CDCl}_3$ ; bei –30°C, **3a** bei Raumtemp. — <sup>e)</sup> Erwartetes Signal des *B*-gebundenen C-Atoms wird hier wegen der bekannten starken Verbreiterung nicht gefunden.



Angaben zu den Atomkoordinaten, Bindungsabständen und -winkeln finden sich in Tab. 2 und 3.

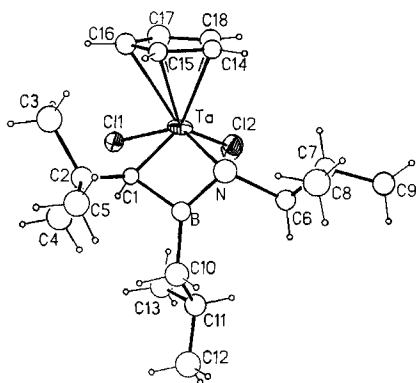


Abb. 1. ORTEP-Darstellung eines Moleküls im kristallinen 1-Aza-2-bora-4-tantalacyclobutan **3c**

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^{-4}$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter  $U$  ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] für **3c**

	x	y	z	U
Ta	1608(1)	5000	1157(1)	250(2) <sup>a)</sup>
C11	-890(7)	6294(4)	1075(4)	352(16) <sup>a)</sup>
C12	-868(9)	3706(4)	1031(5)	491(21) <sup>a)</sup>
B	3007(16)	4992(23)	3255(9)	232(19)
N	3509(18)	4178(10)	2439(10)	359(26)
C1	2572(17)	6017(8)	2489(9)	175(21)
C2	3748(20)	7013(10)	2799(11)	285(25)
C3	4044(24)	7699(12)	1689(13)	395(33)
C4	1996(23)	7404(12)	3356(13)	423(34)
C5	5622(21)	7111(12)	3660(12)	371(30)
C6	2536(19)	2843(10)	2798(11)	267(26)
C7	4172(19)	2230(10)	2372(11)	280(25)
C8	6054(24)	2621(12)	3046(14)	424(34)
C9	3954(20)	1009(10)	2585(12)	333(28)
C10	2846(17)	5026(20)	4568(10)	358(23)
C11	866(20)	4502(11)	4938(12)	323(27)
C12	995(24)	4620(12)	6223(12)	425(33)
C13	-789(18)	5139(14)	4349(10)	369(33)
C14	3921(12)	4553(6)	-54(8)	222(23)
C15	4285	5651	177	227(25)
C16	2686	6242	-344	296(26)
C17	1334	5511	-897	396(32)
C18	2097	4467	-717	307(27)

<sup>a)</sup>  $U$ -Werte definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Vektors.

Die Struktur des aus den Atomen Ta, N, B und C gebildeten Vierrings ist durch zwei Ebenen gekennzeichnet, die sich in der Achse TaB unter einem Winkel von  $36.9^\circ$  schneiden. Während das B-Atom streng planar koordiniert wird (Winkelsumme  $360^\circ$ ), zeichnet sich das N-Atom mit Bindungswinkeln von  $88$ ,  $110$  und  $112^\circ$  durch eine pyramidale Konfiguration aus. Da eine optimale BN- $\pi$ -Wechselwirkung in gewöhnlichen Aminoboranen auch dem N-Atom eine planare Konfiguration aufzwingt, kann diese Wechselwirkung in **3c** nur schwach sein. Dies macht sich in einem BN-Abstand bemerkbar, der mit  $148$  pm zwischen dem mittleren BN-Doppelbindungsabstand von  $141$  pm und dem mittleren BN-Einfachbindungsabstand von  $158$  pm liegt<sup>1)</sup>; bedenkt man, daß sich letzterer auf ein je vierfach koordiniertes B- und N-Atom bezieht, daß in **3c** aber beide Atome nur dreifach koordiniert und insoweit mit einem kleineren Einfachbindungsradius ausgestattet sind, so

spricht der gefundene BN-Abstand in **3c** für eine allenfalls schwache BN- $\pi$ -Wechselwirkung. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 40.9$  scheint dem zu widersprechen. Nimmt man als Beispiel das Diborylamin  $\text{Et}(t\text{Bu})\text{B}-\text{N}=\text{B}\text{Et}_2$ , so wurden dessen stark verschiedene  $^{11}\text{B}$ -NMR-Werte von  $\delta = 76.8$  und  $44.8$  einem einfach und einem doppelt an das N-Atom gebundenen B-Atom zugeordnet und mit einer die BN- $\pi$ -Bindung verhindernden, sterisch bedingten Orthogonalstellung der Bindungsebenen um das eine B- und das N-Atom erklärt, und die Erklärung wurde durch  $^{10}\text{B}$ -Markierung erhärtet<sup>9)</sup>. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **3c** liegt mithin in dem Bereich, der für eine starke BN- $\pi$ -Bindung spricht. Die scheinbar schlechte Vereinbarkeit des BN-Abstands mit der aus der chemischen Verschiebung folgenden Abschirmung des B-Atoms mag sich dadurch lösen, daß sich die Struktur von **3c** im Kristall von der in Lösung hinreichend stark unterscheidet. Dem auffallend kleinen, die Idee von der Waalschen Wechselwirkungen provozierenden TaB-Abstand von  $257$  pm messen wir in diesem Zusammenhang keine Bedeutung bei, da es dem Molekül im TaB-Bereich an Elektronen mangelt.

Tab. 3. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] in **3c**

Ta-C11	237.8(5)	C11-Ta-C12	86.4(2)
Ta-C12	236.5(6)	C11-Ta-N	137.8(4)
Ta-B	256.7(10)	C12-Ta-N	95.8(4)
Ta-N	215.9(12)	C11-Ta-C1	77.3(3)
Ta-C1	208.1(11)	C12-Ta-C1	129.4(4)
Ta-C14	236.1(9)	N-Ta-C1	68.9(4)
Ta-C15	246.3(9)	N-B-C1	103.1(9)
Ta-C16	255.2(9)	N-B-C10	135.9(20)
Ta-C17	250.9(9)	C1-B-C10	121.0(18)
Ta-C18	239.1(9)	Ta-N-B	87.7(8)
B-N	148.1(24)	Ta-N-C6	112.2(7)
B-C1	158.3(26)	B-N-C6	110.1(12)
B-C10	157.9(16)	Ta-C1-B	87.9(8)
N-C6	187.6(18)	Ta-C1-C2	143.7(9)
C1-C2	151.6(17)	B-C1-C2	117.9(10)
C2-C3	161.1(20)	C1-C2-C3	111.1(10)
C2-C4	154.2(22)	C1-C2-C4	86.0(10)
C2-C5	156.7(19)	C3-C2-C4	111.8(11)
C6-C7	151.7(19)	C1-C2-C5	127.6(11)
C7-C8	153.6(20)	C3-C2-C5	108.2(11)
C7-C9	156.2(18)	C4-C2-C5	109.9(11)
C10-C11	164.0(21)	N-C6-C7	93.8(9)
C11-C12	152.7(20)	C6-C7-C8	107.3(11)
C11-C13	150.7(19)	C6-C7-C9	110.5(11)
		C8-C7-C9	108.9(11)
		B-C10-C11	114.8(11)
		C10-C11-C12	106.3(11)
		C10-C11-C13	106.8(12)
		C12-C11-C13	111.2(12)

## Experimenteller Teil

*1,3-Di-tert-butyl-4,4-dichlor-4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-ethyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (3a)*, *2-Butyl-1,3-di-tert-butyl-4,4-dichlor-4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (3b)*, *3-tert-Butyl-4,4-dichlor-4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-diisobutyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (3c)*, *1,3-Di-tert-butyl-4,4-dichlor-4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-2-phenyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (3d)*: Die Iminoborane **2a**, **b**, **d** wurden in der bekannten Weise gasphasenthermolytisch aus den entsprechenden Aminoboranen  $\text{Cl}(\text{R})\text{B}=\text{N}(t\text{Bu})\text{SiMe}_3$  erzeugt<sup>6,7)</sup> und zusammen mit dem abgespaltenen Silan  $\text{ClSiMe}_3$  in einen Kolben kondensiert, in dem sich schon  $2$  ml Hexan befanden; zur Einwaage gelangte der noch ca.  $-80^\circ\text{C}$  kalte Kolben, dessen gesamter flüssiger Inhalt in eine  $10$ -ml-Spritze gezogen und sofort zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von Dichlor( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)neopentylidentantal<sup>3)</sup> (**1**) in  $6$  ml Toluol gegeben wurde. Das Iminoboran **2c** wurde in ebenfalls

bekannter Weise aus dem Azidoboran  $i\text{Bu}_2\text{BN}_3$  gewonnen<sup>8)</sup>, in ähnlicher Weise gewogen und mit der vorgelegten Verbindung **1** vereinigt. Die eingesetzten Mengen an **1** und **2a–d** gehen aus Tab. 4 hervor; dabei stellt die Masse  $m$  im Falle von **2a, b, d** tatsächlich die Masse von **2a, b, d** zuzüglich des nicht abgetrennten Silans  $\text{ClSiMe}_3$  dar, und die hieraus errechnete Stoffmenge  $n$  repräsentiert sowohl die Stoffmenge an **2** als auch an  $\text{ClSiMe}_3$ , und eingesetztem Aminoboran unter der idealisierten Annahme, es sei keine Substanz im Thermolyserrohr zurückgeblieben; für die Stöchiometrie der Reaktion (**1**) spielt dies aber keine Rolle, da **2a, b, d** im Überschuss eingesetzt wurden. — Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemp. gebracht, das ausgefallene Produkt wird filtriert und aus THF, **2c** dagegen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , umkristallisiert. Weitere Angaben zu den Produkten findet man in Tab. 4. Edukte und Produkte müssen in wasser- und sauerstofffreien Medien gehandhabt werden.

Tab. 4. Darstellung der 1-Aza-2-bora-4-tantalacyclobutane **3a–d**<sup>a)</sup>

R/R' ( <b>2, 3</b> )	<i>t</i> Bu/Et ( <b>a</b> )	<i>t</i> Bu/Bu ( <b>b</b> )	<i>i</i> Bu/ <i>i</i> Bu ( <b>c</b> )	<i>t</i> Bu/Ph ( <b>d</b> )
<i>m/n</i> ( <b>1</b> )	1.32/3.41	0.75/1.94	1.34/3.46	0.77/1.99
<i>m/n</i> ( <b>2</b> )	1.20/5.46	2.03/8.20	0.48/3.45	1.60/5.98
<i>m/%</i> ( <b>3</b> )	0.48/28	0.70/69	0.45/25	0.36/33
<i>M</i> ( <b>3</b> )	498.1	526.1	526.1	546.1
C (Ber./Gef.)	38.58/37.33	41.09/41.15	41.09/41.07	43.99/43.19
H (Ber./Gef.)	5.87/6.42	6.32/6.92	6.32/6.41	5.35/5.80
N (Ber./Gef.)	2.81/3.12	2.66/2.97	2.66/2.70	2.56/2.76

<sup>a)</sup> Masse  $m$  [g], Stoffmenge  $n$  [mmol] der eingesetzten Verbindungen  $\text{CpTaCl}_2(\text{CH}i\text{Bu})$  (**1**) und  $i\text{BuBNiBu}$  (**2c**) bzw.  $\text{RBN}i\text{Bu}/\text{ClSiMe}_3$  (**2a, b, d**); Masse  $m$  [g], Ausb. (%); Molmasse  $M$  [g/mol] und Analysenwerte der Produkte **3a–d**

**Röntgenstrukturanalyse von 3c**<sup>9)</sup>: Ein Kristall der Größe  $0.39 \times 0.15 \times 0.13$  mm wurde in einer Glaskapillare eingeschmolzen und bei 125 K mit einem Nicolet-R3m/V-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) vermessen. Zelldimensionen:  $a = 699.6(2)$ ,  $b = 1254.0(7)$ ,  $c = 1189.4(6)$  pm,  $\beta = 97.03(3)^\circ$ ,  $V = 1.0357(8)$  nm<sup>3</sup>,  $D_{\text{ber.}} = 1.687$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 5.51$  mm<sup>-1</sup>,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P2_1$ . 3627 unabhängige Intensitäten, davon 3391 beobachtet [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ], empirische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0.906/0.691). Strukturlösung mit Patterson-Methoden und Strukturverfeinerung in der vollen Matrix (99 Parameter) unter Verwendung des Programms SHELXTL-PLUS. Beim Versuch, für alle Nichtwasserstoff-Atome mit anisotropen

Temperaturfaktoren und ohne geometrische Beschränkung für den Cyclopentadienyl-Ring zu rechnen, wurden einige Temperaturparameter der C-Atome der *tert*-Butyl-Gruppe sowie der Isobutyl-Gruppen nicht positiv definiert, weshalb auf eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für C, B und N verzichtet wurde. Die Ursache ist in einer geringen Kristallqualität mit relativ großen Reflexbreiten ( $1^\circ$  in  $\omega$ ) einerseits, sowie in einer ungenügenden Absorptionskorrektur, verbunden mit Fehlordnungen in den genannten Gruppen, zu sehen. Die Folge sind wenig verlässliche geometrische Parameter, besonders im Bereich der Butyl-Gruppen. Eine Vielzahl von Kristallen wurde getestet, jedoch war keiner mit besserer Qualität zu finden. Im letzten Verfeinerungszyklus wurden daher der Cyclopentadienyl-Ring sowie alle Wasserstoff-Atome mit idealisierter Geometrie (C–C 142 pm, C–C–C 108° für Cp, C–H 96 pm, C–C–H 109.6° bzw. 126° für Cp) mit isotropen Temperaturparametern von  $U = 0.05$  einbezogen.  $R = 0.062$ ,  $R_w = 0.070$ , maximale Restelektronendichte  $7.82 \cdot 10^{-6}$  e/pm<sup>3</sup> im Abstand von 0.5 pm von Ta.

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 63312-60-7 / **2a**: 83183-09-9 / **2b**: 83183-11-3 / **2c**: 90755-94-5 / **2d**: 118331-74-1 / **3a**: 124225-17-8 / **3b**: 124225-18-9 / **3c**: 124225-19-0 / **3d**: 124225-20-3 /  $i\text{Bu}_2\text{BN}_3$ : 90756-05-1 /  $\text{Cl}(\text{Et})\text{B}=\text{N}(i\text{Bu})\text{SiMe}_3$ : 83183-06-6 /  $\text{Cl}(\text{Bu})\text{B}=\text{N}(i\text{Bu})\text{SiMe}_3$ : 83183-08-8 /  $\text{Cl}(\text{Ph})\text{B}=\text{N}(i\text{Bu})\text{SiMe}_3$ : 42423-16-5

<sup>1)</sup> P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1986) 123.

<sup>2)</sup> H. Nöth, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 863.

<sup>3)</sup> C. D. Wood, S. J. McLain, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3210.

<sup>4)</sup> I. Manners, P. Paetzold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 183.

<sup>5)</sup> P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, W. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1089.

<sup>6)</sup> P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2819.

<sup>7)</sup> K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 61.

<sup>8)</sup> H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1954.

<sup>9)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320056, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[353/89]