

Weitere Reaktionen der Iminoborane $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ mit Neopentylidentantal-Komplexen^[1]

Holger Braunschweig^a, Peter Paetzold^{*a} und Roland Boese^b

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^a,
D-52056 Aachen

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen^b,
D-45117 Essen

Eingegangen am 11. Februar 1993

Key Words: Iminoboranes / Tantalum complexes, cyclic carbene- / Azaboratantalacyclobutanes / Azaboratantalacyclobutenes / Diazoniadiboratantalacyclohexadienes

Further Reactions of Iminoboranes $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ with Neopentylidenetantalum Complexes

The azaboratantalacyclobutanes $[-\text{NR}'-\text{BR}-\text{CH}(\text{tBu})-\text{TaCpCl}_2-]$ (**3b, d, f, h–l**; $\text{R/R}' = \text{Pr}/\text{tBu}, \text{iPr}/\text{tBu}, \text{iPr}/\text{iPr}, \text{tBuCH}_2/\text{tBuCH}_2, \text{Me}_3\text{SiCH}_2/\text{Me}_3\text{SiCH}_2, \text{tBu}/\text{Me}, \text{tBu}/\text{iPr}, \text{tBu}/\text{SiMe}_3$) are formed from the corresponding iminoboranes $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ and the neopentylidenetantalum complex $[\text{tBuHC}=\text{TaCpCl}_2]$ (**2a**) by $[2 + 2]$ cycloaddition. The elimination of HCl from **3b, d, f, h** and from the four known azaboratantalacyclobutenes **3a, c, e, g** [$\text{R/R}' = \text{Et}/\text{tBu}, \text{Bu}/\text{tBu}, \text{Ph}/\text{tBu}, \text{iBu}/\text{iBu}$] gives the azaboratantalacyclobutenes $[-\text{NR}'-\text{BR}-\text{C}(\text{tBu})=\text{TaCpCl}-]$ (**4a–h**). X-Ray structural analyses of **4e, f** show these cyclic

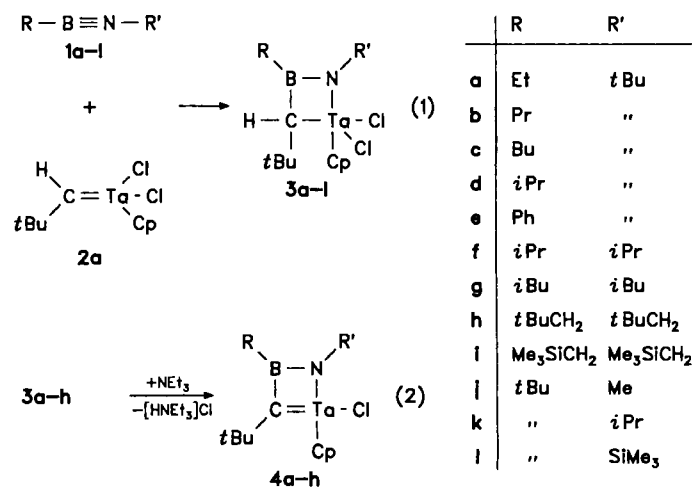
carbenetantalum complexes to contain short Ta–C and Ta–N bonds and perhaps some transannular Ta–B interaction. The complex $[\text{tBuHC}=\text{TaCl}_3(\text{THF})_2]$ (**2b**) adds iminoboranes $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ with unbranched alkyl groups ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$) in a 1:2 molar ratio to yield the diazoniadiboratantalacyclohexadienes **5a–c**; the product **5a** adopts a non-planar ring structure in the crystal. The 1:2 reaction of **2b** with $\text{tBuB}\equiv\text{NMes}$, instead, results in the cyclobutane $[-\text{N}(\text{Mes})-\text{B}(\text{tBu})-\text{N}(\text{Mes})-\text{TaCl}_3(\text{THF})-]$ (**7m**).

Reaktion der Iminoborane mit dem Komplex $[\text{tBuHC}=\text{TaCpCl}_2]$

Wir hatten gefunden, daß die Iminoborane **1a, c, e, g** mit dem Neopentylidentantal-Komplex $[\text{tBuHC}=\text{TaCpCl}_2]$ (**2a**) in einer $[2 + 2]$ -Cycloaddition zu den Azaboratantalacyclobutenen **3a, c, e, g** reagieren^[2]. Mit **2a** haben wir jetzt weitere Iminoborane umgesetzt, so daß uns jetzt die zwölf gut charakterisierten Vierringe **3a–l** zur Verfügung stehen [Gl. (1)]. Wir hatten schon berichtet, daß die Produkte vom Typ **3** beim Erhitzen auf mehr als 100 °C Hydrogenchlorid abspalten. Jetzt stellen wir fest, daß man die erwarteten Azaboratantalacyclobutene vom Typ **4**, also cyclische Carben-Komplexe des Tantal, aus dem Reaktionsgut in mäßigen Ausbeuten heraussublimieren kann. Wir wendeten daraufhin schonendere Bedingungen zur HCl-Eliminierung an, indem wir die Cyclobutane **3a–h** bei Raumtemperatur mit NEt_3 im Überschuß behandelten, so daß nach Gl. (2) die Cyclobutene **4a–h** entstanden. Die Cyclobutane **3j–l** zersetzten sich mit NEt_3 zu nicht aufgeklärten Produkten.

Die Produkte **4a–h** sind gut kristallisierende gelbe Feststoffe, die thermisch bis mindestens 170 °C stabil sind und auch kurzfristig ohne Zersetzung an der Luft gehandhabt werden können. Ihre Struktur in Lösung folgt aus den NMR-Spektren (Tab. 1). Das NMR-Signal für das Proton am Ring-C-Atom von **3** fehlt bei **4**, und das ¹³C-NMR-Dublett dieses C-Atoms in **3** wird bei **4** zum Singulett und ist in Übereinstimmung mit dem ungesättigten Charakter dieses C-Atoms in **4** dort um ca. 140 ppm zu tieferem Feld

verschoben. Der Doppelbindungscharakter der TaC-Bindung führt zu einer Hochfeldverschiebung des ¹³C-NMR-Dubletts des Cp-Rests ebenso wie des ¹¹B-NMR-Singulett, und zwar zufälligerweise in beiden Fällen um etwa 10 ppm im Mittel. – Wegen der C_1 -Symmetrie der Produkte **3** und **4** sind sowohl die beiden H-Atome einer jeden Methylengruppe als auch die beiden Methylgruppen der *iPr*- und *iBu*-Reste nicht äquivalent. Die hieraus folgenden ¹H- und ¹³C-NMR-Aufspaltungen sind bei den Produkten **3** nur z. T. aufgelöst, nämlich im ¹H-NMR-Spektrum von **3h** für NCH_2 (2 d) und von **3k** für *iPr* (2 d) und im ¹³C-NMR-Spektrum von **3d** für *iPr* (2 q) und von **3f** für *NiPr* (2 q). Bei den Produkten **4** findet man unterschiedliche ¹H-NMR-Signale



Tab. 1. NMR-Daten der 1-Aza-2-bora-4-tantalacyclobutane **3b, d, f, h–l** und -cyclobutene **4a–h**

	3b	3d	3f	3h	3i	3j	3k	3l
¹ H ^{a)}								
1-R'	1.35 s	1.31	0.87–1.22 4.59 sept	1.34 s 4.28 d 4.68 d	0.15 s 4.20 s	4.04 s	1.22 d 1.36 d 5.05 sept	0.52 s
2-R	0.92–1.70	0.89–1.48	0.87–1.22	0.75 s 1.98 mc	0.08 s 0.88 s	1.12 s	1.05 s	1.12 s
3-H	2.81 s	2.56 s	3.28 s	2.54 s	2.59 s	4.28 s	4.52 s	4.36 s
3-tBu	1.13 s	1.24 s	1.29 s	1.29 s	1.17 s	1.12 s	1.34 s	1.17 s
Cp	6.28 s	6.06 s	5.89 s	6.10 s	6.59 s	6.41 s	5.77 s	5.90 s
¹¹ B ^{b)}	36.8	42.4	38.5	40.1	35.9	38.7	39.3	51.1
¹³ C ^{c)}								
1-R'	34.2 q 64.0 a	35.0 q 64.1 s	23.4 q 23.5 q 57.0 d	32.9 s 35.3 q 73.6 t	2.1 q 53.7 t	44.1 q	30.1 q 55.8 d	4.1 g
2-R	18.6 q 20.2 t d)	19.3 q 20.8 q 20.0 d	18.7 q d)	27.4 s 29.2 q d)	-0.75 q 6.3 t	28.8 q 31.2 s	29.8 q 44.2 d	26.3 s 30.9 q
3-C	100.2 d	98.1 d	105.1 d	100.1 d	107.9 d	135.6 d	106.8 d	107.0 d
3-tBu	31.3 q 37.4 s	31.5 q 36.8 s	34.3 q 40.2 s	34.9 q 37.4 s	33.7 q 38.9 s	34.2 q 43.6 s	34.3 q 44.2 s	34.2 q 45.8 s
Cp	117.6 d	117.8 d	114.5 d	118.4 d	115.6 d	114.6 d	114.3 d	115.4 d
	4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g	4h
¹ H ^{a)}								
1-R'	1.32 s	1.34 s	1.35 s	1.33 s	1.04 s	0.91 d 1.24 d 4.71 sept	0.88–1.07 ^{e)} 1.70–2.30 ^{f)} 3.30 d,d 3.99 d,d	1.03 s 3.46 d 4.36 d
2-R	0.84–1.39 2.30 mc	0.73–1.71 2.33 mc	0.96–1.64 2.25 mc	1.22 d 3.34 sept	6.92–7.07	1.11 d 1.24 d 3.20 sept	0.88–1.07 ^{e)} 1.70–2.30 ^{f)}	0.95 s 1.99 d 2.55 d
3-tBu	1.23 s	1.25 s	1.27 s	1.29 s				2.55 d
Cp	5.90 s	5.84 s	5.84 s	5.83 s	1.00 s 5.86 s	1.31 s 5.82 s	1.35 s 5.77 s	1.30 s 6.12 s
¹¹ B ^{b)}	30.9	32.6	31.7	30.7	33.4	29.3	31.3	29.3
¹³ C ^{c)}								
1-R'	33.9 q 60.3 s	34.0 q 60.6 s	34.0 q 60.4 s	34.1 q 59.4 s	33.9 q 61.3 s	26.5 q 28.4 q 53.6 d	25.0 q 26.1 q 33.1 d 62.3 t	33.6 s 34.5 q 67.9 t
2-R	4.5 t 12.1 q	14.7 t 17.9 q 20.9 t	13.1 t 14.2 q 26.8 t 26.9 t	11.1 d 20.4 q 20.9 q	132.4 d 133.6 d 136.2 s	18.8 q 19.1 q d)	20.3 q 20.9 q 22.4 t 26.8 d	23.9 t 27.6 q 32.0 s
3-C	244.8 s	246.4 s	244.9 s	250.1 s	246.1 s	d)	239.7 s	241.6 s
3-tBu	33.1 q 46.5 s	33.6 q 46.3 s	33.1 q 46.4 s	33.3 q 46.5 s	33.1 q 46.4 s	33.7 q 46.2 s	33.9 q 45.3 q	33.8 q 45.3 s
Cp	105.4 d	105.3 d	105.4 d	105.4 d	105.6 d	105.4 d	105.5 d	105.7 d

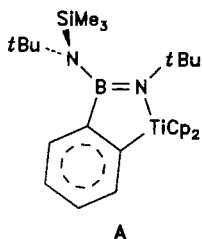
^{a)} Bruker WP 80; in C₆D₆, aber **3b** in [D₈]THF, **3i, j, 4e, h** in CDCl₃. — ^{b)} Jeol JNM-PS-100; in CDCl₃, aber **3b–f, 4f** in THF, **3h, l** in Toluol, **4a, c** in C₆H₆. — ^{c)} Bruker WH 270, bei -30°C (außer **3f, h, 4f**), in CDCl₃, aber **3b–h** in [D₈]THF, **3k, 4a, c** in [D₈]Toluol, **4f** in C₆D₆. — ^{d)} Das Signal für das B-gebundene C-Atom wird wegen Verbreiterung nicht gefunden. — ^{e)} Me von 1- und 2-iBu. — ^{f)} CH von 1-iBu und CH₂CH von 2-iBu.

für CH₂ bei **4g** [NCH₂: δ = 3.30 (d/d, ²J = 13.3, ³J = 5.9 Hz), 3.99 (d/d, ²J = 13.3, ³J = 7.5 Hz)] und bei **4h** (je 2 d für BCH₂ und NCH₂) und für Me bei **4f** (BiPr, NiPr); alle ¹³C-NMR-Signale nicht äquivalenter Me-Gruppen sind aufgespalten, also die der iPr-Reste von **4d, f** und der iBu-Reste von **4g**.

Die Struktur der Moleküle **4e** und **4f** im Kristall wurde durch Röntgendiffraktometrie ermittelt (Abb. 1, Tab. 2, 5, 6). Eine Fehlordnung der Moleküle **4e** im Kristall macht

die beiden Ringgruppierungen NtBu und CtBu ununterscheidbar und erzeugt eine scheinbare Spiegelebene, auf der die Atome B, Ta, Cl, C7 und der Ph-Rest liegen. Bindungslängen und -winkel von **4e** und **4f** sind einander ähnlich, wobei Abstände und Winkel in **4e**, an denen N bzw. C beteiligt sind, ungefähr dem Mittelwert der beiden entsprechenden Werte in der geordneten Phase betragen. Mit Winkelsummen von 360° sind beide Ringe planar gebaut, ganz

im Gegensatz zum gefalteten Cyclobutan **3g**^[2]. Die B-Atome werden durch je drei Nachbaratome planar koordiniert, wie die Winkelsummen an den B-Atomen von 359.7° (**4e**) und 360.0° (**4f**) zeigen. Der BN-Abstand in **4f** von 146.9 pm ist kaum kürzer als der in **3g** von 148.1 pm und deutet auf eine Bindungsordnung zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung hin. Zum Vergleich dient dabei der mit Vierringen vom Typ **4** verwandte Fünfring **A**^[3], in dem die planar gebaute exocyclische Aminogruppe aufgrund ihrer Senkrechtstellung zum Fünfring keine BN- π -Bindung ausbilden kann; der gefundene BN_{exo} -Abstand von 151.3 pm ist daher für eine Einfachbindung zwischen je dreifach koordinierten B- und N-Atomen ebenso typisch wie es der in **A** gefundene BN-Ringabstand von 138.6 pm für eine BN-Doppelbindung ist. (Für die BN-Einfachbindung zwischen je vierfach koordinierten B- und N-Atomen, die um ca. 20 pm länger als eine BN-Doppelbindung ist, gibt es sehr viel mehr Meßmaterial.)



Dem TaC-Abstand im Cyclobutan **3g** von 208.1 pm steht beim Cyclobutan **4f** der deutlich kürzere Abstand von 190.3 pm gegenüber. Einen fast ebenso großen Unterschied weist allerdings auch der TaN-Abstand mit 215.5 pm in **3g** und 191.8 pm in **4f** auf. Die Ähnlichkeit der Abstände TaN und TaC im geordneten **4f** macht die Fehlordnung von **4e** verständlich, die vermutlich auf eine statistische Verteilung der *NtBu*- und der *CtBu*-Positionen im Kristall zurückgeht. Große Unterschiede zwischen Alkyl-Tantal- und Alkylden-Tantal-Abständen sind bei offenkettigen Komplexen wohl dokumentiert; beispielsweise findet man solche Abstände in der Verbindung $[\text{PhHC}=\text{TaCp}_2(\text{CH}_2\text{Ph})]$ bei 230 bzw. 207 pm^[4] oder in $[\text{PhHC}=\text{Ta}(\text{C}_6\text{Me}_5)(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ bei 219 und 223 bzw. bei 199 pm^[5]. — Mit dem Unterschied der Ringwinkel am Bor in **3g** (103.1°) und **4f** (113.0°) geht eine auffallende Annäherung des B-Atoms an das Ta-Atom einher, nämlich von 256.7 auf 226.6 pm. Hier nicht unbedingt eine bindende Wechselwirkung zu vermuten, gebietet die Erfahrung mit den transannularen SiSi-Abständen in 1,3-Dioxa-2,4-disilacyclobutanen, die in der Größenordnung von SiSi-Einfachbindungslängen liegen, ohne daß man daraus das Vorliegen einer Bindung herleitet^[6]. Insgesamt gewinnt man von **4f** das Bild eines cyclischen Alkylden(amino)tantal-Komplexes mit TaC- und TaN-Mehrfachbindungsanteilen.

Die Produkte **4a–h** sind chemisch bemerkenswert inert. Sie reagieren bei der Umsetzung mit $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$, weder mit der Lewis-Säure BH_3 , noch bilden sie Addukte mit der Lewis-Base PMe_3 . In THF gelöst, setzen sie sich nicht mit Li um. Allerdings reagieren sie mit HCl in Et_2O , und zwar gelangt man beim 1:1-Umsatz bei Raumtemperatur quantitativ zurück zu den entsprechenden Cyclobutanen **3**. An-

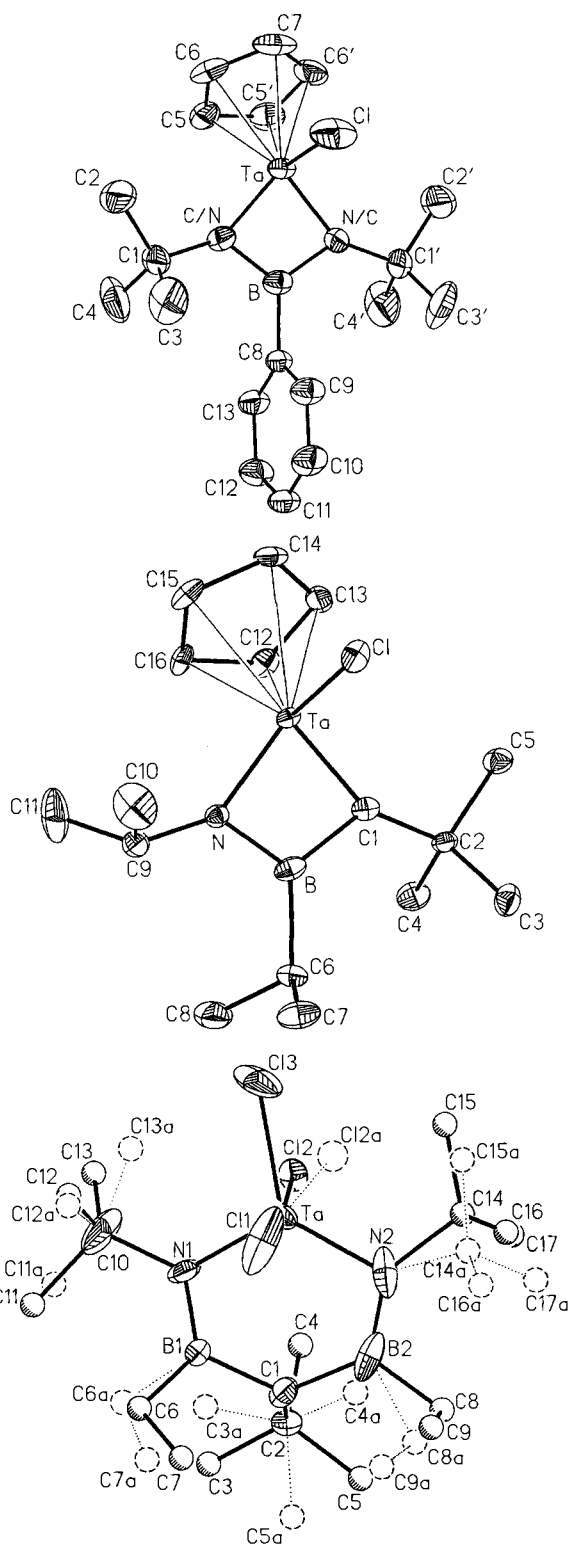


Abb. 1. ORTEP-Darstellung je eines Moleküls der kristallinen Verbindungen **4e** (oben), **4f** (Mitte) und **5a** (unten)

statt HCl kann man ebenso HBr addieren und erhält dann ein Gemisch von *E/Z*-Isomeren bezüglich der Stellung der Liganden an der TaC-Bindung, wie wir anhand der Addition von HBr an **4d** gezeigt und aus dem doppelten Satz von NMR-Signalen im Produkt abgeleitet haben. Läßt man

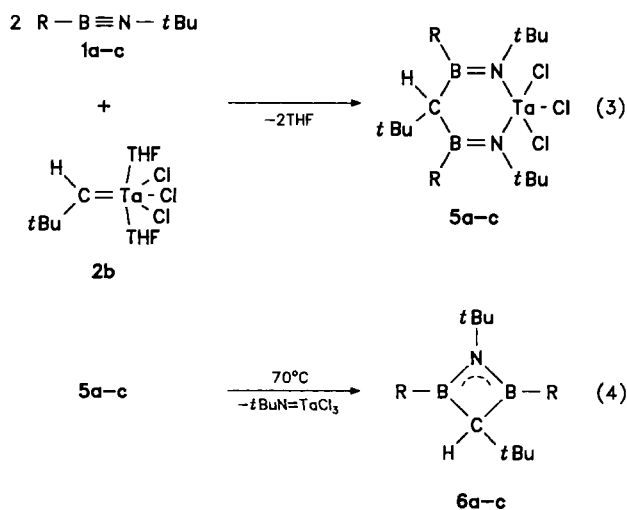
auf dieses Gemisch wieder die Base NEt_3 einwirken, so spaltet sich ausschließlich die stärkere Säure HBr ab, und man erhält wieder **4d**.

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$] in **4e**, **4f** und **5a**

4e		5a	
Ta-B	226.5(6)	Ta-N1	192.9(7)
Ta-N/C	191.3(3)	Ta-N2	194.4(7)
B-N/C	154.7(5)	B1-N1	142.0(12)
Ta-C1	236.4(2)	B2-N2	141.0(14)
B-C8	155.5(8)	B1-C1	160.1(13)
N/C-C1	150.1(5)	B2-C1	160.6(13)
N/C-Ta-C/N	84.9(2)	Ta-C11	238.9(2)
Ta-N/C-B	81.0(2)	Ta-C12	244.6(4)
N/C-B-C/N	113.1(4)	Ta-C13	232.5(2)
N/C-B-C8	123.3(2)	B1-C6	172.2(17)
		B2-C8	154.0(20)
		N1-C10	152.7(16)
		N2-C14	160.7(14)
4f		C1-C2	160.1(13)
Ta-B	226.6(10)	N1-Ta-N2	121.9(3)
Ta-N	191.8(6)	Ta-N1-B1	103.2(6)
Ta-C1	190.3(7)	N1-B1-C1	117.8(7)
B-N	146.9(11)	B1-C1-B2	125.9(8)
B-C1	159.3(12)	C1-B2-N2	121.3(8)
Ta-C1	237.4(2)	B2-N2-Ta	107.8(5)
B-C6	158.9(12)	C11-Ta-C13	84.1(1)
N-C9	147.4(10)	C12-Ta-C13	89.1(1)
C1-C2	152.5(10)	N1-B1-C6	126.7(9)
N-Ta-C1	83.9(3)	C1-B1-C6	114.4(8)
Ta-N-B	82.9(5)	N2-B2-C8	114.2(9)
Ta-C1-B	80.3(5)	C1-B2-C8	124.5(10)
N-B-C1	113.0(7)	B1-C1-C2	110.5(7)
N-B-C6	123.6(8)	B2-C1-C2	110.7(6)
C1-B-C6	123.4(7)		

Reaktionen der Iminoborane mit dem Komplex $[\text{tBuHC}=\text{TaCl}_3(\text{THF})_2]$

Die Iminoborane **1a–c** reagieren bei -78°C mit dem Neopentylidentantal-Komplex $[\text{tBuHC}=\text{TaCl}_3(\text{THF})_2]$ (**2b**) im Verhältnis 1:1 zu orangefarbenen öligen Produkten, die sich nicht rein isolieren lassen, deren NMR-Daten aber mit denen der Cyclobutane **3** verwandt sind und auf einen analogen Aufbau dieser Produkte schließen lassen. Setzt man **1a–c** mit **2b** im Verhältnis 2:1 um, so schlägt die Farbe der Reaktionslösung bei -78°C schon nach wenigen Sekunden

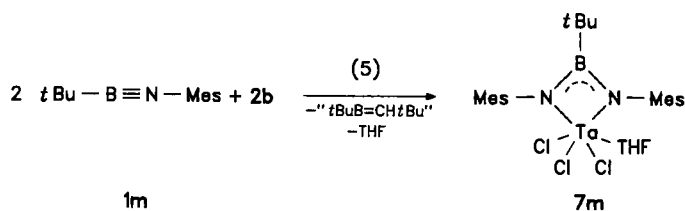


von violett nach gelb um, und man kann die luftempfindlichen gelben Feststoffe **5a–c** isolieren [Gl. (3)]. Vermutlich bilden sich zunächst 1:1-Cycloaddukte aus **1a–c** und **2b** vom Typ **3**, die schnell weiterreagieren, indem sich Iminoboran in die TaC-Bindung einschleibt.

Die Konstitution von **5a–c** in Lösung folgt aus den NMR-Spektren, die das 2:1-Verhältnis zwischen den Ring-Fragmenten vom Typ **1** und der Neopentylidengruppe sowie eine Äquivalenz der Ringhälften beiderseits der Geraden durch Ta und das Ring-C-Atom wiedergeben; die Nicht-äquivalenz der Methylenprotonen von Et, Pr und Bu wird nicht aufgelöst (Tab. 3). Wie die Röntgenstrukturanalyse von **5a** zeigt (Abb. 1, Tab. 2, 6), geht zwar die Spiegelebene durch den Sechsring im Kristall verloren, doch ist die Konstitution von **5a** im Kristall die gleiche, die wir auch für die gelösten Moleküle aus den NMR-Spektren ableiten. Trotz einer Fehlordnung der meisten exocyclischen C-Atome sowie des Atoms Cl2 läßt sich die Geometrie des Sechsrings hinreichend genau angeben. Die TaN-Abstände von 193 und 194 pm sprechen ebenso wie bei **4f** für Doppelbindungsanteile. Die beiden BN-Abstände von 141 und 142 pm sind etwas länger als typische BN-Doppelbindungsabstände, aber vergleichbar lang wie die BN-Abstände in Borazinen.

Die Sechsringe **5a–c** zersetzen sich ab 70°C in eine flüchtige, farblose Flüssigkeit, die das gesamte Bor, und einen unlöslichen grauen Feststoff, der das gesamte Tantal enthält. Beide Komponenten lassen sich nicht analysenrein fassen, doch sprechen die NMR-Spektren der Flüssigkeiten dafür, daß sich beim Erhitzen von **5a–c** gemäß Gl. (4) die Iminotantal-Verbindung $[\text{tBuN}=\text{TaCl}_3]$ aus den Sechsringen herauspaltet, so daß diese sich zu den Azadiboracyclobutanen **6a–c** verengen.

Das Iminoboran $\text{tBuB}\equiv\text{NMes}$ (**1m**) reagiert ebenfalls im Verhältnis 2:1 mit dem Komplex **2b**, nur daß man hier anstatt eines Cyclohexadiens vom Typ **5** das Diazaboratantalacyclobutan **7m** erhält. Die aufgrund der Stöchiometrie von Gl. (5) noch erwartete Komponente $\text{tBu}-\text{B}=\text{CHtBu}$ läßt sich nicht isolieren, da ihre reaktive BC-Doppelbindung im Reaktionsgut auf unbekannte Art und Weise weiterreagiert. Möglicherweise bildet sich zunächst ein Sechsring **5m** gemäß Gl. (3), aus dem sich wegen des vergrößerten sterischen Anspruchs der Liganden in **5m** schon bei Raumtemperatur ein B–C-Bruchstück herauspaltet und nicht wie bei **5a–c** gemäß Gl. (4) ein Ta–N-Fragment. Eine metathetische Spaltung des 1:1-Cycloaddukts aus dem Aminoiminoboran $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{NtBu}$ [$\text{R}_2\text{N} = \text{Me}_3\text{Si}(\text{tBu})\text{N}$] und **2a** in das Alkylidenboran $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{CHtBu}$ und die entsprechende Iminotantal-Verbindung sind wohlbekannt^[7], nur daß das Aminoalkylidenboran $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{CHtBu}$ wenigstens so lange stabil bleibt, daß es abgefangen werden kann, während das hier postulierte Alkylalkylidenboran $\text{tBu}-\text{B}=\text{CHtBu}$ wohl wenig selektiv mit allem reagieren kann, was das Medium bietet. Erst wenn man das Alkyliden-C-Atom sterisch vollkommen abschirmt, werden Alkylalkylidenborane mit Sextett-B-Atom stabil, wie das Beispiel $\text{tBu}-\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ lehrt^[8]. – Die für das Produkt **7m** angenommene Konstitution stimmt mit seinen NMR-Spektren (Tab. 3) überein.



Tab. 3. NMR-Daten der 1,3-Diaza-4,6-dibora-2-tantala-3,6-cyclohexadiene **5a–c** und des 1,3-Diaza-2-bora-4-tantalacyclobutans **7m^{a)}**

		5a	5b	5c		7m ^{d)}
¹ H	R	1.08–1.63	0.82–1.55	0.78–1.47	tBu	0.84 s
	1-tBu	1.56 s	1.58 s	1.67 s	p-Me	2.17 s
	5-tBu	1.06 s	1.11 s	1.15 s	o-Me	2.67 s
	5-H	3.14 s	3.13 s	3.14 s	m-H	6.77 s
¹¹ B ^{b)}		45.1	44.1	47.4		50.3
¹³ C ^{c)}	R	9.0 q	18.4 q	14.0 q	tBu	27.8 q
		18.4 t	18.6 t	26.4 t	Mes	20.5 q
			30.1 t	26.6 t		20.8 q
				26.7 t		126.7 d
	1-tBu	31.8 q	31.9 q	31.9 q		133.1 s
	5-tBu	62.7 s	62.7 s	62.9 s		135.5 s
	5-C	33.9 q	33.9 q	33.8 q		146.4 s
	34.1 s	36.4 s	36.5 s	THF	25.2 t	
	29.6 d	29.3 d	30.6 d		73.4 t	

^{a)} Geräte s. Tab. 1; in C_6D_6 . – ^{b)} **5b** in Et_2O , **7m** in THF. – ^{c)} **5a–c** bei $-30^\circ C$; **5a, b** in $[D_8]Toluol$, **5c** in $CDCl_3$. – ^{d)} ¹H-NMR für THF: $\delta = 1.04, 3.82$ (2 mc).

Experimenteller Teil

1,3-Di-tert-butyl-4,4-dichlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-propyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**3b**), 1,3-Di-tert-butyl-4,4-dichlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-isopropyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**3d**), 3-tert-Butyl-4,4-dichlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-diisopropyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**3f**), 3-tert-Butyl-4,4-dichlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-dineopentyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**3h**), 3-tert-Butyl-4,4-dichlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-bis-(trimethylsilyl)methyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**3i**), 2,3-

Di-tert-butyl-4,4-dichlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-1-methyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**3j**), 2,3-Di-tert-butyl-4,4-dichlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-1-isopropyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**3k**), 2,3-Di-tert-butyl-4,4-dichlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-1-(trimethylsilyl)-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**3l**): Die Iminoborane **1b**⁹⁾, **1d**¹⁰⁾, **1j**¹¹⁾, **1k**¹²⁾ und **1l**¹¹⁾ wurden aus den entsprechenden Aminoborane $Cl(R)B=N(R)SiMe_3$ durch Abspaltung von $ClSiMe_3$ und die Iminoborane **1f**¹³⁾, **1h**¹²⁾ und **1i**¹²⁾ aus den entsprechenden Azidoborane R_2BN_3 durch Abspaltung von N_2 gewonnen. Eingewogen wurden die stets im Überschuss eingesetzten Amino- bzw. Azidoborane. Die Iminoborane wurden mit Dichloro(η^5 -cyclopentadienyl)neopentylidentantal (**2a**)¹⁴⁾ in der für die Produkte **3a, c, e, g** schon beschriebenen Weise vereint¹²⁾ und die Reaktionslösung unter Rühren langsam auf Raumtemp. gebracht. Das Produkt **3b** gewinnt man nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. durch Digerieren des festen Produkts mit 6 ml Pentan, Filtrieren und Waschen des Produkts mit Pentan. Das Produkt **3d** fällt aus der Reaktionslösung direkt aus, **3f** nach Zugabe von 10 ml Pentan; die Produkte werden abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Die Vier- ringe **3h–k** erhält man, indem man alles Flüchtige i. Vak. entfernt und die Produkte bei $-40^\circ C$ aus Pentan (**3h, i**) bzw. Hexan (**3j**) bzw. Pentan/Toluol (7:3) (**3k**) kristallisiert. Die Verbindung **3l** kristallisiert nach Zugabe von 15 ml Pentan bei $-40^\circ C$ direkt aus der Reaktionslösung. Weitere Angaben zu den Produkten findet man in Tab. 4.

1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-ethyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**4a**), 1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-propyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**4b**), 2-Butyl-1,3-di-tert-butyl-4-chlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**4c**), 1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-isopropyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**4d**), 1,3-Di-tert-butyl-4-chlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-2-phenyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**4e**), 3-tert-Butyl-4-chlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-diisopropyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**4f**), 3-tert-Butyl-4-chlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-diisobutyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**4g**), 3-tert-Butyl-4-chlor-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-dineopentyl-1-aza-2-bora-4-tantalacyclobutan (**4h**): Man löst das jeweilige Cyclobutan **3a–h** in 10 ml CH_2Cl_2 und versetzt mit 1.0 ml (7.2 mmol), im Falle von **3g** mit 3.0 ml (21.5 mmol) Triethylamin und rührt 4 h (**4a, b**) bzw. 6 h (**4d, f**) bzw. 16 h

Tab. 4. Darstellung der 1-Aza-2-bora-4-tantalacyclobutane **3b, d, f, h–l** und -cyclobutene **4a–h** nach Gl. (1) bzw. (2)^{a)}

	3b	3d	3f	3h	3i	3j	3k	3l
m/n ("1")	1.50/6.42	2.00/8.56	2.50/17.9	1.20/6.16	4.10/18.0	4.95/24.0	2.84/12.2	3.40/12.9
m/n (2a)	0.52/1.40	1.60/4.31	0.70/1.81	0.56/1.45	1.20/3.10	1.20/3.10	0.75/1.94	0.95/2.46
m/x (3)	0.13/18	0.55/25	0.51/57	0.25/31	0.81/44	0.75/50	0.64/64	0.73/56
Farbe (3)	grün	grün	violett	blau	blau	violett	purpur	violett
M (3)	512.1	512.1	498.1	554.2	586.3	484.1	512.1	542.2
C (Ber./Gef.)	39.87/39.60	39.87/39.04	38.58/38.12	43.35/42.60	36.87/37.19	37.22/38.43	39.87/40.50	37.66/37.08
H (Ber./Gef.)	6.10/6.24	6.10/6.15	5.87/6.09	6.73/7.06	6.36/6.80	5.62/6.37	6.10/6.29	6.13/6.26
N (Ber./Gef.)	2.74/2.89	2.74/2.91	2.81/2.80	2.53/2.56	2.39/2.59	2.89/3.14	2.74/2.56	2.58/2.70
	4a	4b	4c	4d	4e	4f	4g	4h
m/n (3)	0.74/1.74	0.82/1.60	1.50/2.85	0.55/1.07	1.05/1.93	0.51/1.02	2.20/5.75	0.98/1.77
m/x (4)	0.48/70	0.59/77	1.21/87	0.51/100	0.55/56	0.43/91	1.65/59	0.85/93
M (4)	461.6	475.6	489.7	475.6	509.7	461.6	489.7	517.7
C (Ber./Gef.)	41.63/40.57	42.93/42.53	44.15/43.45	42.93/42.41	47.13/44.21	41.63/41.38	44.15/44.22	46.40/46.73
H (Ber./Gef.)	6.11/6.32	6.36/6.99	6.59/6.75	6.36/6.42	5.54/5.67	6.11/6.22	6.59/7.08	7.01/7.49
N (Ber./Gef.)	3.03/3.05	2.94/3.03	2.86/2.88	2.94/2.88	2.75/2.59	3.03/2.87	2.86/2.93	2.71/2.90

^{a)} Masse m [g], Stoffmenge n [mmol] der zur Herstellung der (nicht in Substanz isolierten) Iminoborane **1** benötigen Aminoborane $Cl-(R)B=N(R)-SiMe_3$ (**1b, d, j–l**) bzw. Azidoborane $RR'BN_3$ (**1f, h, i**) („1“) sowie des Komplexes $[CpTaCl_2(CHtBu)]$ (**2a**); Masse m [g], Stoffmenge n [mmol] der eingesetzten Cyclobutane **3**; Masse m [g], Ausb. x [%], molare Masse M [g/mol] und Analysenwerte der Produkte **3b, d, f, h–l** sowie **4a–h**.

(4c, e, h) bzw. 3 d (4g) bei Raumtemp. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. wird das Produkt in 10 ml Pentan aufgenommen, und die Ammoniumsalze werden abfiltriert. Das Cyclobuten kristallisiert aus dem Filtrat bei -40°C . Weitere Angaben findet man in Tab. 4.

1,3,5-Tri-tert-butyl-2,2,2-trichlor-4,6-diethyl-1,3-diazonia-4,6-diborata-2-tantal-3,6-cyclohexadien (5a): Die bei der Gasphasen-thermolysen von 2.05 g (9.30 mmol) des Aminoborans $\text{Cl}(\text{Et})\text{B}=\text{N}(\text{tBu})\text{SiMe}_3$ erzeugte Mischung aus Iminoboran **1a** und ClSiMe_3 kondensiert man direkt zu 3 ml Pentan von -78°C . Die gesamte Mischung vereint man bei -78°C mit einer Lösung von 0.75 g (1.50 mmol) Trichloro(neopentyliden)bis(tetrahydrofuran)-tantal^[15] (**2b**) in 5 ml Diethylether. Man läßt die Reaktionslösung unter Rühren auf Raumtemp. kommen, entfernt alle flüchtigen Komponenten i. Vak. und nimmt den Rückstand in 5 ml Pentan auf. Bei -40°C kristallisieren 0.66 g (76%) **5a**. — $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ta}$ (579.4): ber. C 35.24, H 6.61, N 4.83; gef. C 35.15, H 6.88, N 4.98.

1,3,5-Tri-tert-butyl-2,2,2-trichlor-4,6-dipropyl-1,3-diazonia-4,6-diborata-2-tantal-3,6-cyclohexadien (5b): Von 2.66 g (11.4 mmol) des Aminoborans $\text{Cl}(\text{Pr})\text{B}=\text{N}(\text{tBu})\text{SiMe}_3$ und 0.85 g (1.70 mmol) **2b** ausgehend, verfährt man wie bei **5a** und erhält 0.75 g (73%) **5b**. — $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ta}$ (607.5): ber. C 37.57, H 6.97, N 4.61; gef. C 37.87, H 7.23, N 4.67.

4,6-Dibutyl-1,3,5-tri-tert-butyl-2,2,2-trichlor-1,3-diazonia-4,6-diborata-2-tantal-3,6-cyclohexadien (5c): Ebenso gewinnt man aus 2.74 g (11.1 mmol) des Aminoborans $\text{Cl}(\text{tBu})\text{B}=\text{N}(\text{tBu})\text{SiMe}_3$ und 1.00 g (2.00 mmol) **2b** 0.64 g (50%) **5c**. — $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_2\text{Ta}$ (635.5): ber. C 39.69, H 7.30, N 4.41; gef. C 39.68, H 7.45, N 4.41.

2-tert-Butyl-4,4,4-trichlor-1,3-dimesityl-4-(tetrahydrofuran)-1,3-diaza-2-bora-4-tantalocyclobutan (7m): Man geht von 2.27 g (7.30 mmol) des Aminoborans $\text{Cl}(\text{tBu})\text{B}=\text{N}(\text{Mes})\text{SiMe}_3$ und 0.79 g (1.58 mmol) **2b** aus und verfährt wie bei **5a**. Zum Schluß nimmt man in 5 ml Pentan auf, dem man noch 0.5 ml THF zugibt, und kristallisiert bei -78°C 0.41 g (37%) orangefarbenes **7m**. — $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{BCl}_3\text{N}_2\text{OTa}$ (693.7): ber. C 45.02, H 5.67, N 4.04; gef. C 43.96, H 6.28, N 3.80.

Tab. 5. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **4e**, **4f** und **5a**^{a)}

	4e	4f	5a ^{b)}
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/m$ (11)	$P2_1/c$ (14)	$P2_1/n$ (14)
a [pm]	664.34(7)	943.94(8)	882.9(1)
b [pm]	1414.30(22)	690.26(8)	1718.5(3)
c [pm]	1140.02(17)	2895.20(30)	1568.9(2)
β [°]	93.24(1)	96.87(1)	98.23(1)
V [nm ³]	1.0694(2)	1.8727(3)	2.3559(6)
Z	2	4	4
Ber. Dichte [g/cm ³]	1.583	1.623	1.633
Kristallgröße [mm ³]	0.31·0.27·0.18	0.20·0.16·0.11	0.30·0.27·0.19
Meßtemperatur [K]	250	200	110
Absorpt.-Koeff. [mm ⁻¹]	5.21	5.94	5.01
Absorpt.-Korr. (emp.)	ja	ja	ja
Unabh. Refl. ($2\theta_{\text{max}}$)	2544	2827	5197
Beob. Refl. [$F_o > 4\sigma(F)$]	1497	2307	4048
R in $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + gF_o^2$	0.0005	0.00011	0.002
R -Wert	0.0168	0.031	0.0439
R_w -Wert	0.0157	0.029	0.0488
Parameterzahl	139	191	211
Max. Restel. dichte [e/nm ³]	370	1190	1200

^{a)} Nicolet R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer; Programm SHELXTL-PLUS, Rechner MicroVAX II. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76 344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400118 (**4e**), 400119 (**4f**) bzw. 400120 (**5a**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. —

^{b)} Die C-Atome 3–9, 11–17 und das Cl-Atom 2 wurden mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 fehlgeordnet verfeinert.

Röntgenstrukturanalysen von **4e**, **4f** und **5a**: Tab. 5 und 6 enthalten Daten und Atomkoordinaten.

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente thermische Parameter U ($\cdot 10^{-1}$) [pm²] für **4e**, **4f** und **5a**

	x	y	z	U	
4e	Ta	1895(1)	2500	6217(1)	379(1)
	Cl	-1621(3)	2500	6437(2)	85(1)
	N/C	2940(5)	1588(2)	7330(2)	41(2)
	B	3553(9)	2500	8008(6)	42(2)
	C1	3315(7)	574(3)	7668(4)	56(2)
	C2	2515(10)	-35(3)	6658(5)	105(3)
	C3	2229(10)	340(4)	8747(5)	108(3)
	C4	5535(8)	377(3)	7880(6)	101(3)
	C5	3955(7)	2003(3)	4665(3)	56(2)
	C6	2033(7)	1698(3)	4297(4)	64(2)
	C7	848(11)	2500	4076(5)	73(3)
	C8	4485(8)	2500	9290(5)	39(2)
	C9	3200(9)	2500	10207(5)	56(2)
C10	3916(11)	2500	11372(6)	64(3)	
C11	5942(11)	2500	11648(6)	56(3)	
C12	7220(10)	2500	10754(6)	61(3)	
C13	6513(9)	2500	9577(5)	48(2)	
4f	Ta	2605(1)	7103(1)	3261(1)	27(1)
	Cl	1289(2)	9604(3)	2842(1)	49(1)
	N	1439(6)	6223(10)	3719(2)	30(2)
	B	2468(10)	7330(15)	4036(3)	38(3)
	C1	3684(8)	8317(11)	3779(3)	33(3)
	C2	5007(8)	9356(12)	4011(3)	33(3)
	C3	4598(9)	11206(13)	4264(3)	50(3)
	C4	5906(9)	8006(14)	4357(3)	50(3)
	C5	5941(8)	9972(14)	3633(3)	44(3)
	C6	2411(9)	7466(13)	4581(3)	40(3)
	C7	1082(10)	8559(16)	4697(3)	69(4)
	C8	2540(12)	5471(15)	4816(3)	70(4)
	C9	158(8)	5125(13)	3806(3)	42(3)
	C10	-1139(10)	5973(20)	3530(5)	91(6)
	C11	293(11)	3054(16)	3691(5)	93(6)
	C12	4593(8)	5114(13)	3111(3)	41(3)
C13	4470(10)	6500(13)	2761(3)	45(3)	
C14	3173(11)	6195(14)	2474(3)	53(4)	
C15	2503(8)	4636(14)	2650(3)	45(3)	
C16	3363(8)	3941(13)	3043(3)	39(3)	
5a	Ta	204(1)	1557(1)	8342(1)	22(1)
	Cl1	-1673(3)	547(1)	8233(3)	65(1)
	Cl2	1971(4)	2656(2)	8599(3)	25(1)
	Cl2A	2307(5)	2300(3)	8930(3)	35(1)
	Cl3	-501(3)	1754(3)	9697(1)	77(1)
	N1	-982(8)	2195(4)	7481(4)	33(2)
	N2	1724(7)	822(5)	8050(5)	39(2)
	B1	-1082(10)	1732(6)	6725(6)	30(3)
	B2	1462(10)	708(5)	7151(8)	36(3)
	C1	442(8)	1307(6)	6525(6)	32(2)
	C2	1507(10)	1904(6)	6101(5)	33(3)
	C3	713(19)	2521(10)	5422(11)	32(3)
	C3A	659(19)	2664(11)	5995(11)	34(4)
	C4	2460(17)	2496(10)	6833(10)	26(3)
	C4A	3044(19)	1913(11)	6528(11)	32(4)
	C5	2840(19)	1519(10)	5694(11)	29(3)
	C5A	1329(21)	1508(11)	5177(12)	37(4)
	C6	-2731(17)	1431(10)	6090(10)	21(3)
	C6A	-2575(16)	1804(10)	6060(9)	20(3)
	C7	-2807(28)	610(16)	5788(16)	59(6)
	C7A	-3027(24)	996(15)	5640(14)	46(5)
	C8	2273(18)	-10(10)	6841(11)	27(3)
	C8A	1698(19)	-37(10)	6458(11)	30(3)
	C9	1079(20)	-681(11)	6762(12)	38(4)
	C9A	256(20)	-531(11)	6227(12)	37(4)
	C10	-2086(17)	2844(7)	7646(8)	74(5)
	C11	-2984(21)	3169(12)	6698(12)	36(4)
C11A	-2140(21)	3442(11)	6895(12)	36(4)	
C12	-3327(22)	2605(12)	8016(12)	29(4)	
C12A	-3645(23)	2379(13)	7948(13)	34(5)	
C13	-1561(20)	3446(11)	8145(12)	32(4)	
C13A	-866(21)	3383(10)	8478(12)	32(4)	
C14	2926(15)	529(8)	8852(8)	16(3)	
C14A	2574(20)	122(11)	8541(12)	36(4)	
C15	2691(17)	843(10)	9715(10)	27(3)	
C15A	2467(25)	338(15)	9461(14)	53(5)	
C16	2692(16)	-360(9)	8893(9)	22(3)	
C16A	1788(25)	-681(14)	8348(15)	54(5)	
C17	4528(17)	774(10)	8667(10)	27(3)	
C17A	4236(24)	107(13)	8354(14)	49(5)	

- ^[1] Herrn Professor *Heinrich Nöth* zum 65. Geburtstag gewidmet.
- ^[2] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 485–487.
- ^[3] B. Heßner, I. Manners, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1065–1067.
- ^[4] R. R. Schrock, L. W. Messerle, C. D. Wood, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3793–3800.
- ^[5] L. W. Messerle, P. Jennische, R. R. Schrock, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6744–6752.
- ^[6] R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231–1241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201.
- ^[7] I. Manners, P. Paetzold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 183–185.
- ^[8] R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1057–1060.
- ^[9] P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2819–2825.
- ^[10] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 1069–1075.
- ^[11] K. H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 61–68.
- ^[12] J. Kiesgen, J. Münster, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1559–1563.
- ^[13] H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1954–1964.
- ^[14] C. D. Wood, S. J. McLain, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3210–3222.
- ^[15] G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, J. D. Fellmann, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6236–6244.

[51/93]