

Synthese, Struktur und dynamisches Verhalten von Cyclopentadienylboranen

Peter Jutzi* und Arnulf Seufert

Institut für Anorganische Chemie der Universität

8700 Würzburg, Am Hubland

(Eingegangen den 17. Januar 1979)

Summary

The cyclopentadienylboranes I–XI have been synthesized by the reaction of halogenoboranes with cyclopentadienyl-trimethylsilanes, -trimethylstannanes and -lithium compounds. Substitution reactions at the boron atom in III and VIII with tetramethylstannane and dimethylamine lead to the cyclopentadienylboranes XII–XV. The structures of I–XV have been investigated by ^1H -, ^{13}C - and ^{11}B -n.m.r. measurements. The 5-trimethylsilyl-cyclopentadienylboranes show a dynamic behaviour due to sigmatropic rearrangements. The influence of a beryl ligand on the speed of these rearrangements is discussed.

Zusammenfassung

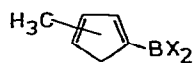
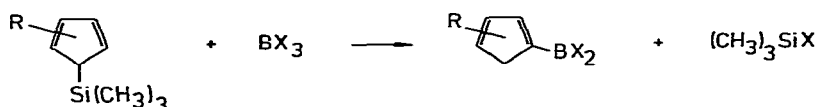
Die Cyclopentadienylborane I–XI sind durch die Reaktion von Halogenboranen mit Cyclopentadienyl-trimethylsilanen, -trimethylstannanen und -lithiumverbindungen dargestellt worden. Substitutionsreaktionen am Boratom in III und VIII mit Tetramethylstannan und Dimethylamin führen zu den Cyclopentadienylboranen XII–XV. Die Strukturen von I–XV sind durch ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Messungen untersucht worden. Die 5-Trimethylsilyl-cyclopentadienylborane zeigen dynamisches Verhalten aufgrund von sigmatropen Umlagerungen. Der Einfluß eines Berylliganden auf die Geschwindigkeit dieser Umlagerungen wird diskutiert.

Im Rahmen unserer Arbeiten an Cyclopentadienylverbindungen von Hauptgruppenelementen [1] haben wir auch eine Reihe von Cyclopentadienylboranen synthetisiert und auf ihre Struktur und ihr dynamisches Verhalten hin untersucht.

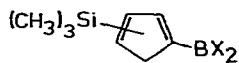
Verbindungen wie $\text{C}_5\text{H}_5\text{BF}_2$ [2,3], $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{B}$ [2,3], $(\text{RNBC}_5\text{H}_5)_3$ [4] oder $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ [5] sind zwar in der Literatur beschrieben; es liegen jedoch keine NMR-Spektren vor, so daß über ihre Struktur wenig bekannt ist. Erst durch Arbeiten von Paetzold [6], Mikhailov [7] und Onak [8] wurden wichtige Informationen über das chemische und strukturelle Verhalten dieser Substanzklasse erhalten. Durch Umsetzung von Diethylchlorboran-Amin-Addukten mit Natriumcyclopentadienid gelang Paetzold die Synthese von Cyclopentadienylboran-Aminkomplexen, aus welchen das Amin durch

Zugabe von Bortrifluorid-Etherat verdrängt werden konnte [6]. Mikhailov synthetisierte Cyclopentadienyldialkoxyborane aus Dialkoxychlorboranen und Na-cyclopentadienid [7]; durch Thermolyse des Natriumtrichlor(cyclopentadienyl)borats gelang Onak die Isolierung geringer Mengen des äußerst thermolabilen Cyclopentadienyldichlorborans [8].

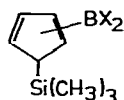
Bei unseren Arbeiten mit Cyclopentadienylsilanen haben wir festgestellt, daß diese Verbindungen aufgrund ihrer reaktiven Silicium-Kohlenstoff-Bindung präparativ wertvolle Agentien zur schonenden Übertragung von Cyclopentadienylliganden auf andere Elemente darstellen [9,10]. Wir konnten nun zeigen, daß sich nach diesem Syntheseprinzip auch eine Reihe von Cyclopentadienylboranen vergleichsweise einfach herstellen lässt [11]. Bei der Umsetzung verschiedener Cyclopentadienyltrimethylsilane mit Borhalogeniden entstehen unter Trimethylhalogensilan-Abspaltung bei milden Reaktionsbedingungen Cyclopentadienyldihalogenborane. Bisher haben wir nach diesem Verfahren die Borane I-VIII dargestellt.



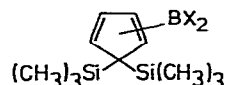
I, II



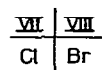
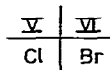
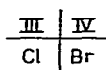
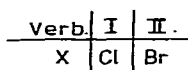
III, IV



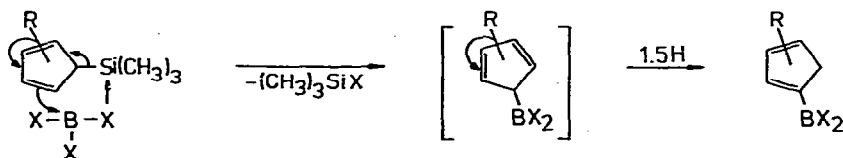
V, VI



VII, VIII

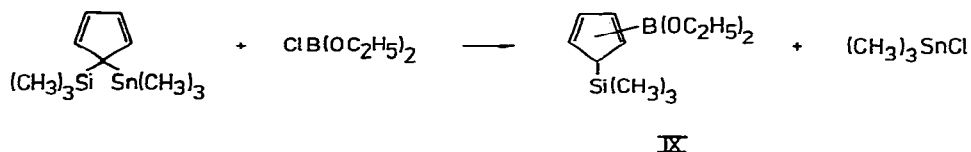


Nach unseren mechanistischen Vorstellungen werden hierbei zunächst sehr energiereiche, nicht nachweisbare Isomere mit dem Borylliganden in Allylstellung des Cyclopentadiensystems gebildet. Durch eine 1,5-H-Verschiebung entstehen aus diesen dann die isolierbaren Verbindungen I-VIII mit der Borylgruppe in vinyli-scher Position:

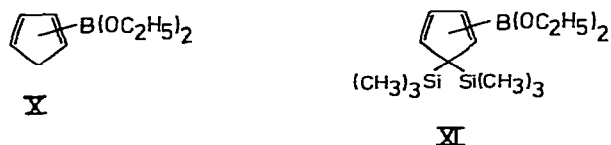


Untersuchungen mit Pentamethylcyclopentadienyl-IVb-Element-Verbindungen bestätigen dieses Konzept [12,10].

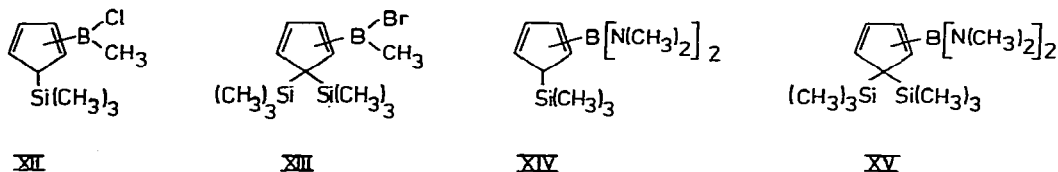
Setzt man statt der Bortrihalogenide die weniger Lewis-aciden Dialkoxychlorborane ein, beobachtet man mit Cyclopentadienylsilanen keine Reaktion, wohl dagegen mit Cyclopentadienylstannanen. So konnten wir aus 5-Trimethylsilyl-5-trimethylstannyl-cyclopentadien und Diethoxychlorboran das Trimethylsilyl-cyclopentadienyl-diethoxyboran IX herstellen:



Da sich bei der Reindarstellung von IX die Abtrennung des Trimethylchlorstannans als etwas problematisch herausgestellt hat, haben wir die Cyclopentadienylborane IX, X und XI auch nach dem Mikhailov'schen Verfahren [7] dargestellt:



Durch Substitutionsreaktionen an den Boratomen in V bzw. VIII haben wir die Cyclopentadienylborane XII-XV synthetisiert:



Bemerkenswert ist, daß bei den Reaktionen von V und VIII mit Zinntetramethyl zu XII und XIII jeweils nur ein Halogenligand gegen eine Methylgruppe ausgetauscht wird. Die Umsetzungen von V und VIII mit Dimethylamin zu XIV und XV nehmen nur dann einen eindeutigen Verlauf, wenn sie unterhalb Raumtemperatur stöchiometrisch durchgeführt werden. Ansonsten tritt als Konkurrenzreaktion eine Spaltung der Bor-Kohlenstoff-Bindung ein, wie dies auch bei Umsetzung von Cyclopentadienylboranen mit Alkoholen und Halogenwasserstoffen beobachtet worden ist [10,13].

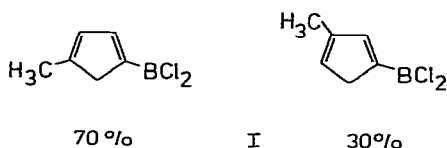
Cyclopentadienylborane sind im allgemeinen recht thermolabile Verbindungen, die sehr leicht einer Dimerisation zu Diels-Alder-Produkten[6] oder einer Polymerisation unterliegen. Die thermische Stabilität dieser Verbindungen kann durch den Einbau von Trimethylsilylgruppen am Cyclopentadienring und durch Verringerung der Lewis-Acidität des jeweiligen Boratoms gesteigert werden. So beobachtet man beispielsweise eine Zunahme der thermischen Stabilität in der Reihe I,II<III,IV,V,VI<VII,VIII und in der Reihe V,VI<IX<XIV.

Struktur und Bindungsverhältnisse der Borane I-XV

Cyclopentadienyl- und Methylcyclopentadienylborane:

Grundsätzlich kann die Borylgruppe in σ -Cyclopentadienylboranen $H_5C_5BR_2$ an ein allylisches oder vinylisches C-Atom des Cp-Ringes gebunden sein. Diese beiden Strukturtypen mit verschiedener lokaler Symmetrie (C_{2v} und C_s) lassen sich mit Hilfe der 1H -NMR-Spektroskopie anhand des Spektrentyps ($AA'BB'X$ und $AMXY_2$) unterscheiden. Zur Unterscheidung der beiden möglichen Vinylisomere muß der Einfluß des Borliganden auf die chemische Verschiebung der olefinischen Ringprotonen diskutiert werden. In diesem Zusammenhang haben Untersuchungen an Aryl- und Vinylboranen sowie an Cyclopentadienylboranen gezeigt, daß die zum Boratom benachbarten Protonen durch Mesomerie- und Anisotropie-Effekte zu niedrigeren Feldstärken verschoben werden als die übrigen olefinischen Protonen [6,3]. Nach diesen Kriterien konnte für die Borane I, II und X die Existenz eines Allylisomeren ausgeschlossen werden. Sie liegen vielmehr eindeutig als Vinylisomere mit stereochemisch starrer Struktur vor.

Durch den Einbau einer Methylgruppe am Cyclopentadienylring sind weitere Isomeriemöglichkeiten gegeben. So konnten im Falle des Dichlor(methylcyclopentadienyl)borans I zwei Isomere mit vinyllisch gebundener Boryl- und Methylgruppe nachgewiesen werden:



Die 1H -Verschiebungen der Cyclopentadienylborane I, II und X sind in Tab. 1 zusammen mit den 1H -NMR-Daten bereits bekannter Cp-Borane aufgeführt.

Die ^{11}B -Daten der Cyclopentadienylborane I und X sind in Tab. 2 denjenigen der analogen Phenyl- und Vinylborane gegenübergestellt. Aus dem Vergleich dieser Werte geht hervor, daß die Cyclopentadienylgruppe das Boratom besser abschirmt als eine Vinyl- oder gar eine Phenylgruppe.

Tabelle 1: ^1H -Verschiebungen der Cyclopentadienylborane I, II und X sowie Vergleichsdaten (in CCl_4)

$\text{C}_5\text{H}_5\text{BR}_2$ 1-Isomer	H_2	H_3	H_4	H_5
R = Cl [8]	7,64	6,86	6,64	3,32
R = C_2H_5 [6]	7,50	6,75	6,75	3,17
X: R = OC_2H_5	7,41	6,64	6,64	3,13
R = OCH_3 [7]	6,95	6,46	6,54	2,89
2-Isomer	H_1	H_3	H_4	H_5
X: R = OC_2H_5	7,04	6,64	6,64	3,13
R = OCH_3 [7]	6,80	6,29	6,29	2,96

$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{BR}_2$ 1.4-Isomer	H_2	H_3	H_5	CH_3
I: R = Cl	7,73	6,43	3,33	2,30
II: R = Br	7,70	6,40	3,38	2,33
R = C_2H_5 [6]	7,25	6,30	3,05	2,04
1.3-Isomer	H_2	H_4	H_5	CH_3
I: R = Cl	7,73	6,65	3,33	2,15

Tabelle 2: ^{11}B -Verschiebungen der Cyclopentadienylborane I und X und Vergleichsdaten (in CCl_4)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5\text{BX}_2}$	$\delta_{\text{C}_2\text{H}_3\text{BX}_2}$
I: $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{BCl}_2$	+48,9	+54,8 [14,15]	+52,4 [16]
X: $\text{C}_5\text{H}_5\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	+25,0	+28,6 [17]	+27,2 [18]

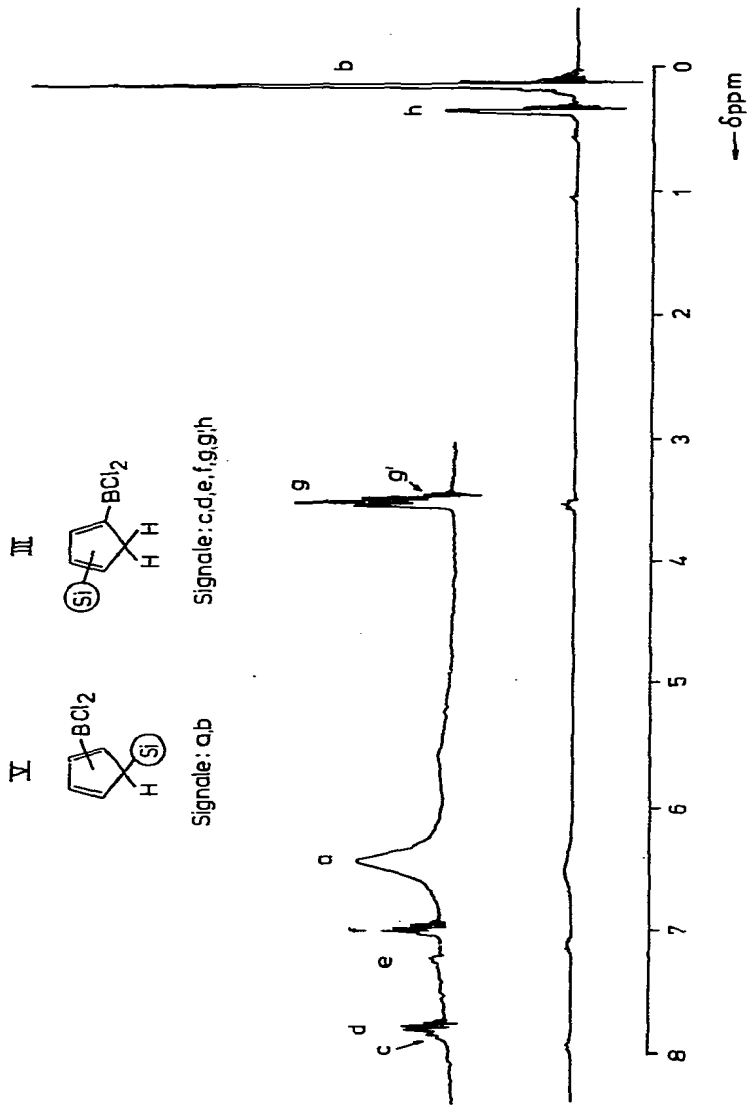
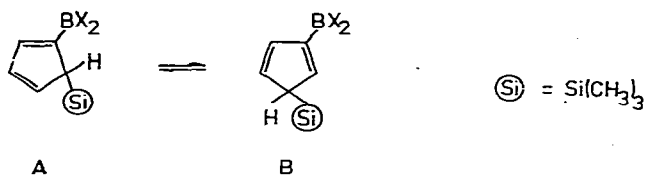


Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum von Trimethylsilylcyclopentadienylchlorboran III bzw. V bei $+35^\circ\text{C}$

Trimethylsilylcyclopentadienylborane:

Die monosilylierten Cyclopentadienylborane bestehen aus einem Gemisch nicht trennbarer Isomere, die einmal durch Wanderung der Silylgruppe und zum anderen durch Prototropie entstanden sind. Während die Borylgruppe immer an ein sp^2 -C-Atom des Cp-Ringes gebunden ist, kann die Silylgruppe sowohl in vinyllischer als auch allyllischer Ringposition fixiert sein. Diese beiden grundlegend verschiedenen Strukturtypen sind in Abb. 1 am Beispiel des ^1H -NMR-Spektrums des Dichlorboran-Derivates III bzw. V dargestellt. Bei dem Isomeren mit der Trimethylsilylgruppe in Allylstellung des Cp-Ringes beobachtet man für die Ringprotonen ein breites ausgemittelttes Signal (a), welches durch die sigmatropen Umlagerungen der Silylgruppe hervorgerufen wird. Die Methylprotonen der Silylgruppe zeigen ein scharfes Signal (b) im Bereich allyllisch gebundener Silylgruppen.

Durch temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektroskopie war es möglich, folgende Isomere A und B mit allyllisch gebundener Silylgruppe nachzuweisen (siehe dynamisches Verhalten der Cp-borane).



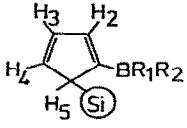
Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Isomeren B, während bei -60°C nur das energieärmere Isomere A im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten ist. Die Konstitution des Isomeren A konnte im Falle des Chlor(methyl)-boran-Derivates XII mit Hilfe der Protonen-Kopplungskonstanten gesichert werden (siehe Abb. 2).

In Tab. 3 sind die ^1H -Verschiebungen der silylierten Cyclopentadienylborane bei -60°C angegeben. Bei dieser Temperatur finden im Rahmen der ^1H -NMR-Zeitskala keine Austauschprozesse mehr statt; die Verbindungen liegen in der "fixierten" stereochemischen Struktur der 1,5-Isomeren vor. Auch bei diesen Verbindungen werden die H-2-Protonen mit steigender Lewisacidität der Borylgruppe zunehmend entschirmt und nach tieferem Feld verschoben.

Als grobes Maß für die π -Akzeptorfähigkeit der Borylgruppe können sowohl die $\Delta\delta_{\text{H}2}$ -Werte aus Tab. 3 als auch die $\Delta\delta_{\text{H}1\text{B}}$ -Werte aus Tab. 4 herangezogen werden.

Aus diesen Werten geht hervor, daß das Boratom durch die Cp-Gruppe besser abgesättigt ist als durch den Vinylsubstituenten, während die Phenylgruppe die geringste Abschirmung des Boratoms bewirkt. Eine Unterscheidung der verschiedenen Isomere

Tabelle 3: ^1H -Verschiebungen der monosilylierten Cyclopentadienylborane V, VI, IX, XII und XIV bei -60°C (in $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)

	H ₂	H ₄	H ₃	H ₁	$\Delta\delta_{\text{H}_2}^{\text{b)}$	R _{1,2}	τ
V: R ₁ =R ₂ =Cl	7,91	7,32	6,88	4,31	1,37	-	0,23 ^{d)}
VI: R ₁ =R ₂ =Br	7,92	7,39	6,85	4,39	1,38	-	0,28
IX: R ₁ =R ₂ =OC ₂ H ₅	7,10	6,92	6,75	3,91	0,46	4,14 q 1,37 t	0,08
XII: R ₁ =Cl; R ₂ =CH ₃ ^{c)}	7,75	7,19	6,85	4,21	1,11	1,27	0,15
XIV: R ₁ =R ₂ =N(CH ₃) ₂	6,64 ^{a)}	6,64 ^{a)}	6,64 ^{a)}	3,46	-	2,80	0,07

a) Signalschwerpunkt des Multipletts

b) $\Delta\delta_{\text{H}_2} = \delta_{\text{H}_2} [\text{C}_5\text{H}_4(\text{Si})\text{BX}_2] - \delta_{\text{H}_2}^{\text{XIV}}$

c) $J_{34} = 4,6 \text{ Hz}$; $J_{23} = 2,55 \text{ Hz}$; $J_{24} = 1,2 \text{ Hz}$; $J_{45} = 1,2 \text{ Hz}$; $J_{35} = 0,5 \text{ Hz}$

d) $J(^{29}\text{Si}-\text{H}) = 6,6 \text{ Hz}$

$(\text{Si}) \equiv (\text{CH}_3)_3\text{Si}$

Tabelle 4: ^{11}B -Verschiebungen der monosilylierten Cyclopentadienylborane IV, V, VI, IX, XII und XIV (in CCl_4)

$\text{C}_5\text{H}_4(\text{Si})\text{BR}_1\text{R}_2$	$\delta^{11}\text{B}$	$\Delta\delta^{\text{Phenyl}}$	$\Delta\delta^{\text{Vinyl}}$
III, V: R ₁ = R ₂ = Cl	-50,2	4,3	1,9
IV, VI: R ₁ = R ₂ = Br	-49,2	6,9	6,0
IX: R ₁ = R ₂ = OC ₂ H ₅	-26,6	2,0	0,6
XII: R ₁ = Cl; R ₂ = CH ₃	-62,9	-	-
XIV: R ₁ = R ₂ = N(CH ₃) ₂	-30,8	1,7	-0,2

$\Delta\delta^{\text{Phenyl}}: \delta^{11}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5\text{BX}_2) - \delta^{11}\text{B}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{Si})\text{BR}_1\text{R}_2)$

$\Delta\delta^{\text{Vinyl}}: \delta^{11}\text{B}(\text{C}_2\text{H}_3\text{BX}_2) - \delta^{11}\text{B}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{Si})\text{BR}_1\text{R}_2)$

$(\text{Si}) \equiv (\text{CH}_3)_3\text{Si}$

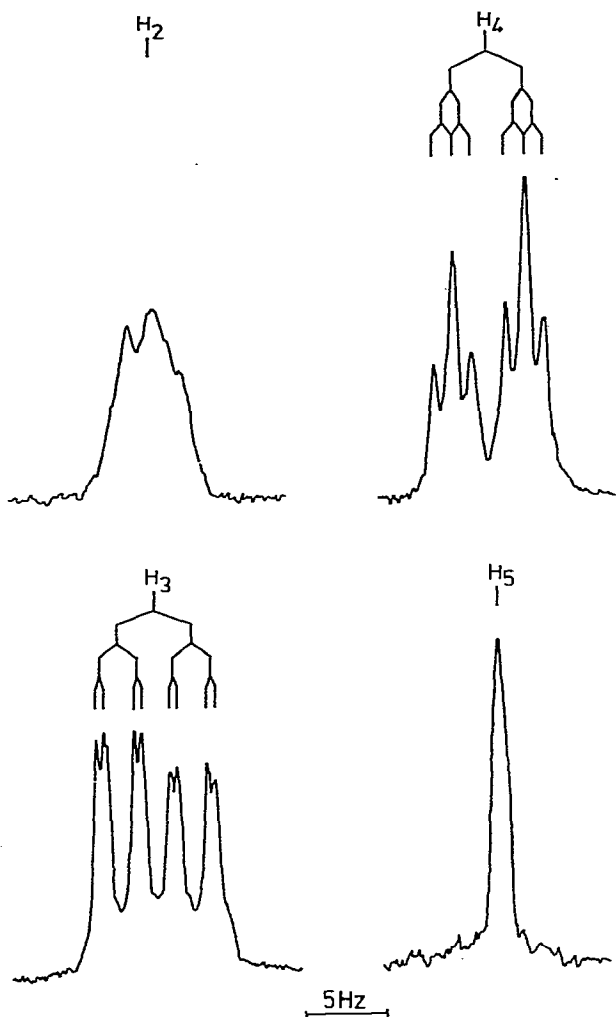
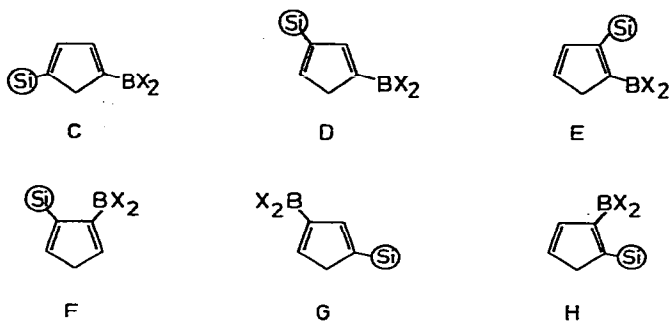


Abb. 2: Gespreizte ^1H -NMR-Signale der Cp-Protonen von XII in $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei -60°C

mittels der ^{11}B -NMR-Spektroskopie ist nicht möglich, da die ^{11}B -Resonanzen aufgrund von Relaxationsphänomenen des ^{11}B -Kerns durchwegs nur als breite Signale auftreten.

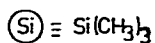
In Abb. 1 können die temperaturunabhängigen ^1H -NMR-Signale c, d, e, f, g, g' und h aufgrund ihres Intensitätsverhältnisses ($d:f:g = 1:1:2$ und $c:e:g' = 1:1:2$) zwei Isomeren mit vinylisch gebundener Silyl- und Borylgruppe zugeordnet werden. Danach sind, je nach Variation der Substituentenpositionen am Cp-Ring, sechs Isomere denkbar (C bis H):



Welche Isomere nun tatsächlich vorliegen, kann allein durch Bestimmung der Größe und des relativen Vorzeichens der Protonen-Kopplungskonstanten entschieden werden. Systematische Untersuchungen an einer Vielzahl von h^1 -Cyclopentadienylverbindungen haben folgende Regeln für die Kopplungskonstanten ergeben[19]: a) alle ole-

Tabelle 5: 1H -Kopplungskonstanten silylierter und borylierter Cyclopentadiene

	J_{25}	J_{23}	J_{24}	J_{45}	J_{34}	J_{35}
$R_1=R_2=H$	-1,6	+2,1	+1,0	+1,3	+5,2	-1,6
$R_1=H; R_2=(Si)$	-1,7	+1,7	+1,2	+1,2	+5,1	-1,6
$R_1=R_2=(Si)$	1,7	-	-	-	-	1,7
$R_1=H$ $R_2=B(OMe)_2$	1,4	1,9	1,0	?	5,2	?
IIIC: $R_1=(Si)$ $R_2=BCl_2$	-2,0	+2,0	-	-	-	-1,4
III D:	-1,9	-	+1,2	-	-	-



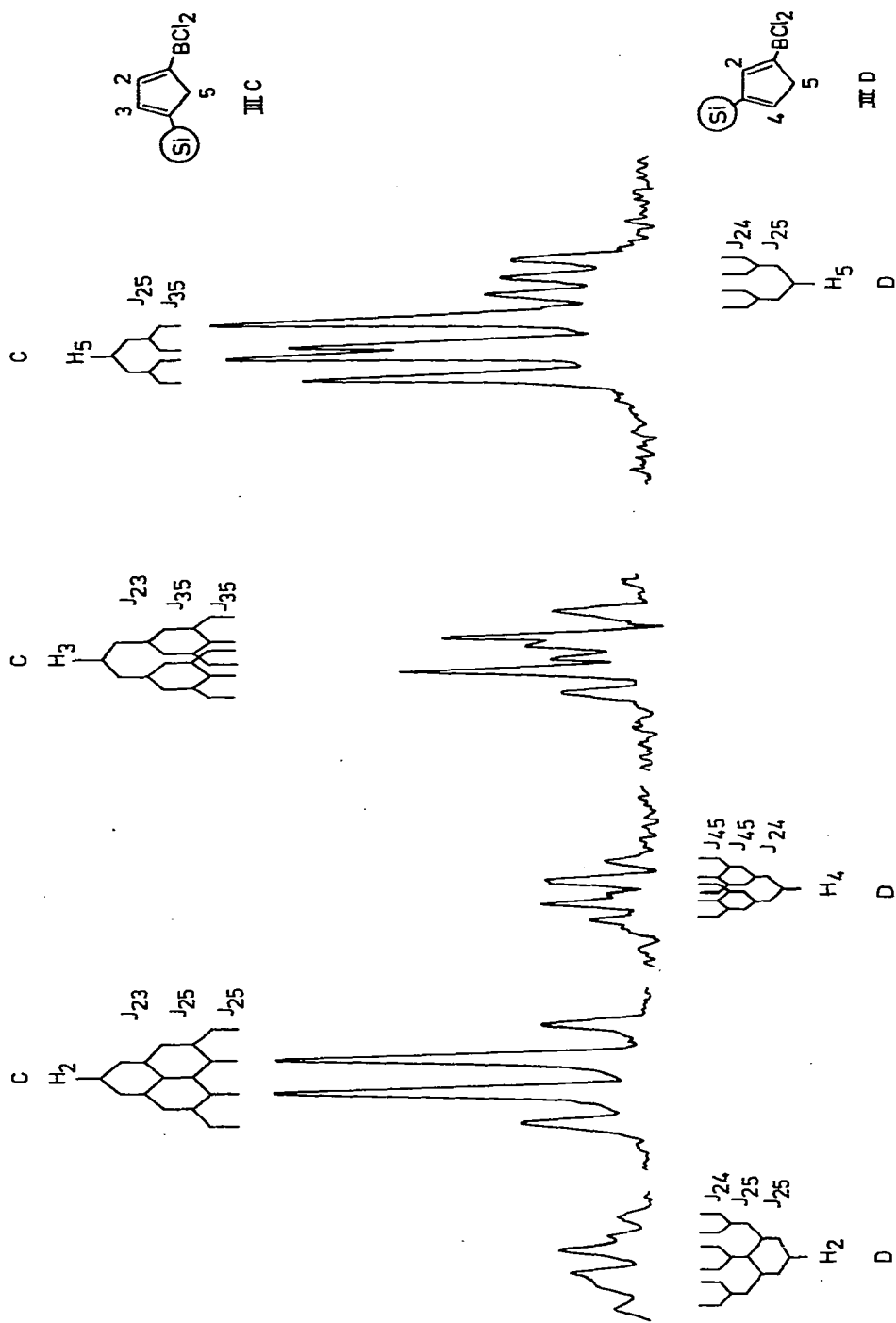


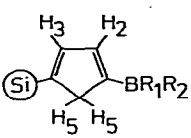
Abb. 3: Gespreizte $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Cp-Protonen von III C und III D in $\text{CS}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei Raumtemperatur

finischen Kopplungen sind positiv; b) $J_{12} = J_{34}$ haben den größten Wert (4,6 - 5,2 Hz); c) unter den olefinischen Kopplungskonstanten haben $J_{13} = J_{24}$ den kleinsten Wert; d) $J_{23} \approx J_{14}$ (2,0 - 2,2 Hz); e) ${}^3J_{15} = {}^3J_{35}$ positiv; ${}^4J_{25} = {}^4J_{35}$ negativ; f) J_{25} bzw. J_{35} ist die einzige Variable in Abhängigkeit vom Substituenten.

Durch INDOR- und selektive ${}^1\text{H}\{{}^1\text{H}\}$ -Entkopplungsexperimente war es möglich, die Größe und das relative Vorzeichen der Kopplungskonstanten zu bestimmen und diese mit den Werten bereits bekannter Cyclopentadienyllderivate zu vergleichen (Tab. 5). Mit Hilfe der bereits erwähnten Kriterien (a - f) konnten im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von III (Abb. 1) die Signale d, f, g, h dem Isomeren C und c, e, g', h dem Isomeren D zugeordnet werden (siehe Abb. 3). Die Isomeren C und D liegen im Falle der Verbindung III im Verhältnis 2:1 vor. Der prozentuale Anteil der Vinylisomere C und D insgesamt ist sowohl eine Funktion der Temperatur als auch der Lewis-Acidität der Borylgruppe.

In den Tabellen 6a und 6b sind die ${}^1\text{H}$ -NMR-Daten der Vinylisomeren C und D der mono-silylierten Cyclopentadienylborane zusammengefaßt. Auch bei diesen Cp-Boranen wird mit zunehmender Lewis-Acidität der Borylgruppe das H_2 -Proton nach tieferem Feld verschoben.

Tabelle 6a: ${}^1\text{H}$ -NMR-Daten der 1,4-Isomeren (C) in ppm a)

	H_2	H_3	H_5	$\text{R}_{1,2}$	SiCH_3
III: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Cl}$	7,91	7,11	3,57	-	0,45
IV: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Br}$	7,91	7,10	3,57	-	0,48
IX: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$	7,18	6,92	3,30	4,14q 1,37t	0,30
XII: $\text{R}_1 = \text{Cl}; \text{R}_2 = \text{CH}_3$	7,71	7,06	3,48	1,27	0,41
XIV: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$	6,92	6,66	3,08	2,76	0,31

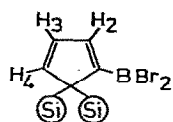
a) in CS_2 mit 10 % CH_2Cl_2 als int. Standard gemessen und auf TMS mit $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 5,35$ ppm umgerechnet.

(Si) $\equiv \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

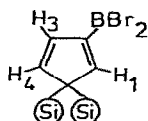
Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienylborane:

Temperaturabhängige ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Dichlor- und Dibrom[bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]boran (VII und VIII) zeigen, daß auch diese Verbindungen zu sigmatropen Umlagerungen der Silylgruppen befähigt sind. Im Falle des Dibromborans VIII ist bei -10°C im Rahmen der ^1H -NMR-Zeitskala die Austauschgeschwindigkeit der Silylgruppen bereits sehr klein, so daß die sonst breiten Resonanzsignale Feinstruktur zeigen und einem Molekül mit statischer Struktur zugeordnet werden können. Im ^1H -NMR-Spektrum von VIII ist für die Methylprotonen der beiden Trimethylsilylgruppen nur ein Signal bei 0,15 ppm und kein allylisches Proton des Cp-Ringes zu beobachten. Daraus kann man schließen, daß die beiden Silylgruppen in allylischer und die Borylgruppe in vinylischer Position des Cp-Ringes gebunden sind.

So müssen für die Zuordnung der drei olefinischen Protonen bei 7,83, 7,16 und 6,66 ppm nur noch die Isomeren J und K in Betracht gezogen werden:



J



K

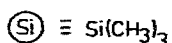
Tabelle 6b: ^1H -NMR-Daten der 1,3-Isomeren (D) in ppm ^{a)}

	H ₂	H ₄	H ₅	R _{1,2}	SiCH ₃
III: R ₁ = R ₂ = Cl	8,05	7,38	3,55	-	0,45
IV: R ₁ = R ₂ = Br	8,05	7,42	3,55	-	0,48
IX: R ₁ = R ₂ = OC ₂ H ₅	7,29	7,12	3,28	4,14q 1,37t	0,30
XII: R ₁ = Cl; R ₂ = CH ₃	7,87	7,26	3,46	1,27	0,41
XIV: R ₁ = R ₂ = N(CH ₃) ₂	b)	b)	b)	b)	b)

a) in CS₂ mit 10% CH₂Cl₂ als int. Standard gemessen und auf TMS mit

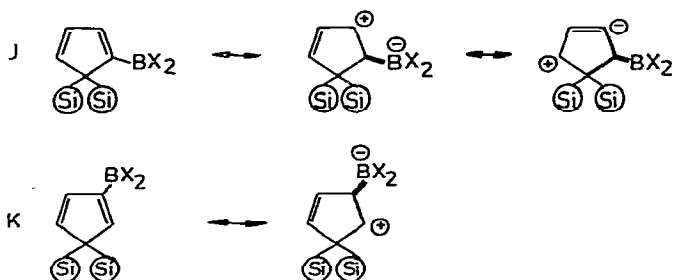
$$\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 5,35 \text{ ppm umgerechnet}$$

b) Isomeres (D) nicht nachweisbar



Prinzipiell sollte eine Unterscheidung der Isomere J bzw. K aufgrund von ^1H -Verschiebungen und deren Kopplungskonstanten möglich sein. Da jedoch die Kopplungskonstanten der Cp-Protonen für beide Isomere gleiches Vorzeichen besitzen und außerdem der Wert von J_{23} und J_{14} bzw. J_{24} und J_{13} etwa gleich ist, kann auf diesem Wege eine Zuordnung der ^1H -Signale nicht getroffen werden. Dies ist jedoch möglich im Zusammenhang mit den selektiv entkoppelten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von VIII. Diese erlauben eine Zuordnung der ^{13}C -Signale zu den Isomeren J und K. Welches der beiden Isomere nun tatsächlich vorliegt, kann durch Diskussion von Anisotropie- und Mesomerie-Effekten der Borylgruppe auf die chemische Verschiebung der ^1H - und ^{13}C -Signale entschieden werden. Während die Verschiebung der ^1H -Signale induktiven, mesomeren und anisotropen Effekten unterworfen ist, zeigt die Verschiebung der ^{13}C -Signale keine bedeutende Abhängigkeit von Anisotropie-Effekten [20]. Da ein linearer Zusammenhang zwischen der π -Ladungsdichte und den ^{13}C -Verschiebungswerten besteht, stellt die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eine empfindliche Sonde für mesomere Effekte dar. Dagegen sind induktive Effekte auf die ^{13}C -Verschiebung von C_β - und C_γ -Atomen weit weniger wirksam [20] und daher in erster Näherung vernachlässigbar.

Aufgrund der Akzeptoreigenschaft der Borylgruppe müssen folgende mesomere Grenzstrukturen der Isomere J und K in Betracht gezogen werden:

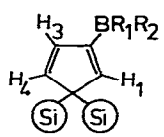
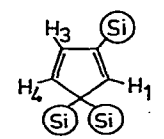


Danach sollten im ^{13}C -NMR-Spektrum bei Vorliegen des Isomeren J die C_2 - und C_4 -Atome eine magnetische Entschirmung erfahren und gegenüber dem Signal des C_3 -Atoms bei tieferem Feld erscheinen, wie dies beispielsweise bei C_1 -silylierten Cyclopentadienen [13] beobachtet wird. Eine Zuordnung der ^{13}C -Signale zu dem Isomeren K ließe gerade den umgekehrten Effekt erwarten, nämlich eine größere Entschirmung des C_3 -Atoms. Die ^{13}C -Daten aller bistrimethylsilylsubstituierten Cyclopentadienylborane können mit der Struktur des Isomeren K in Einklang gebracht werden. Diese Zuordnung wird auch die durch ^{13}C -Daten des vergleichbaren Tris-(trimethylsilyl)cyclopentadiens bekräftigt [21]. Außerdem sollten auch unter Berücksichtigung sterischer Argumente die bissilylierten Cyclopentadienylborane in Form des Isomeren K vorliegen.

In Tabelle 7 sind die ^1H -NMR-Daten der bissilylierten Cp-Borane VII, VIII, XI, XIII und XV aufgeführt. In diesen Werten kommt der Einfluß der Borylgruppe auf die ^1H -Verschiebungen der Ringprotonen ganz deutlich zum Ausdruck. Mit zunehmender Lewis-Acidität der Borylgruppe wird das dem Bor benachbarte Proton (H_1) nach tieferem Feld verschoben. Noch deutlicher wird dieser Effekt durch Bildung der Differenz $\Delta\delta_{\text{H}_1}$ mit dem H_1 -Wert des dreifach silylierten Cyclopentadiens hervorgehoben. Danach stellt die Dihalogenborylgruppe in dieser Reihe den stärksten π -Akzeptor dar, während bei dem Bis(dimethylamino)boryl-Substituent dieser Effekt schwächer ausgeprägt ist als bei einer Trimethylsilylgruppe.

Die Protonen-Kopplungskonstanten der Verbindungen VIII und XV sind in Tabelle 8 mit denen des Iris(trimethylsilyl)cyclopentadiens verglichen.

Tabelle 7: ^1H -Verschiebungen der bissilylierten Cyclopentadienylborane VII, VIII, XI, XIII und XV in ppm ^{a)} und Vergleichsdaten

	H_1	H_3	H_4	Si	R_{12}	$\Delta\delta_{\text{H}_1}$
VII: $R_1=R_2=\text{Cl}$	7,68	7,06	6,56	0,18	-	1,06
VIII: $R_1=R_2=\text{Br}$	7,83	7,16	6,66	0,15	-	1,21
XI: $R_1=R_2=\text{OC}_2\text{H}_5$	7,28	6,90	6,52	0,10	4,20 1,40	0,66
XIII: $R_1=\text{Me}; R_2=\text{Br}$	7,58	7,08	6,58	0,15	1,42	0,96
XV: $R_1=R_2=\text{NMe}_2$	6,43	6,58	6,30	0,04	2,65	-0,19
	6,62	6,74	6,48	0,00	-	0,00

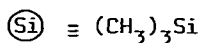
a) gemessen in CS_2 mit CH_2Cl_2 als int. Standard

$$\Delta\delta_{\text{H}_1} = \delta_{\text{H}_1}[(\text{C}_5\text{H}_3(\text{Si})_2\text{BX}_2)] - \delta_{\text{H}_1}\text{C}_5\text{H}_3(\text{Si})_3$$

$$(\text{Si}) \equiv (\text{CH}_3)_3\text{Si}$$

Tabelle 8: ^1H -Kopplungskonstanten (in Hz) der bissilylierten Cyclopentadienylborane VIII und XV und des Tris(trimethylsilyl)cyclopentadiens

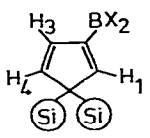
Verbindung	J_{34}	J_{14}	J_{13}
$\text{C}_5\text{H}_3 (\text{Si})_3$ [22]	4,44	2,22	1,41
VIII: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Br}$	4,45	2,35	1,40
XV: $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{NMe}_2$	4,65	2,30	1,40



Weitere Informationen über das Elektronen- Akzeptor-Verhalten der Borylgruppe liefern die ^{13}C -NMR-Daten, die in Tabelle 9 zusammengefaßt sind.

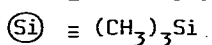
Übereinstimmend mit den Befunden analoger Vinylborane [22] wird in Verb. VIII das am Boratom gebundene C_2 -Ringatom durch Quadrupoleffekte [20] des ^{11}B -Kerns bei Raumtemperatur nicht beobachtet. Dagegen wird durch Abkühlen (-15°C) der

Tabelle 9: ^{13}C -Daten der bissilylierten Cp-Borane VIII und XV und Vergleichsdaten

	C_2	C_1	C_3	C_4	C_5	CH_3	C_x	ΔC_1	
VIII: $\text{X}=\text{Br}$	a)	157,74	161,78	134,00	137,29	65,72	-0,55	-	+16,13
	b)	-	161,49	134,72	137,84	-	-0,45	-	+16,84
XV: $\text{X}=\text{NMe}_2$	b)	-	144,34	136,86	134,88	58,34	-0,16	41,26	-0,31
$\text{C}_5\text{H}_3 (\text{Si})_3$		144,65	144,65	134,86	136,33	59,96	-0,14	-	0,00

a) in CDCl_3 bei -15°C ; b) in C_6D_6 bei $+35^\circ\text{C}$

c) $\Delta\text{C}_1 = \text{C}_1(\text{C}_5\text{H}_3 (\text{Si})_2\text{BX}_2) - \text{C}_1(\text{C}_5\text{H}_3 (\text{Si})_3)$

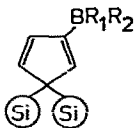


Quadrupol-Relaxationsmechanismus so weit beschleunigt, daß ein breites Signal für das C_2 -Atom im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint.

Die Größe des ΔC_1 -Wertes in Tabelle 9 stellt ein gutes Maß für die π -Elektronen-Akzeptorfähigkeit der Borylgruppe dar und weist auf π -Anteile in der B-C-Bindung hin. In positiven Werten kommt eine stärkere, in negativen Werten eine schwächere Akzeptorwirkung der Borylgruppe im Vergleich zur Trimethylsilylgruppe zum Ausdruck. So übt die Dibromborylgruppe in VIII einen starken Akzeptoreffekt auf das π -System der C_1 - C_2 -Bindung aus, während die Bis(dimethylamino)borylgruppe in XV aufgrund starker (p-p) π -Wechselwirkung in der B-N-Bindung keine π -Akzeptorfähigkeit mehr besitzt.

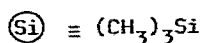
Die ^{11}B -Daten der bissilylierten Cp-Borane sind in Tab. 10 zusammengestellt und mit den Werten für Phenyl- und Vinylborane verglichen, da sich ^{11}B -Verschiebungen mit der π -Elektronendichte am Boratom korrelieren lassen [23, 24]. Dabei kommt zum Ausdruck, daß das Cyclopentadienylsystem das Boratom am besten abschirmt und damit die B-C-Bindung den größten π -Anteil besitzt. Bei diesem Vergleich werden Nachbargruppen-Anisotropie-Effekte als nicht groß bzw. konstant angenommen.

Tabelle 10: ^{11}B -NMR-Daten der bissilylierten Cyclopentadienylborane im Vergleich zu denjenigen der analogen Phenyl- und Vinylborane

	$\delta^{11}B$	$\Delta\delta^{Phenyl}$	$\Delta\delta^{Vinyl}$
VII: $R_1=R_2=Cl$	+51,1	3,4	1,0
VIII: $R_1=R_2=Br$	+50,1	6,0	5,1
XI: $R_1=R_2=OEt$	+26,3	2,3	0,9
XIII: $R_1=Br; R_2=Me$	+64,8	8,2	-
XV: $R_1=R_2=NMe_2$	+30,5	2,0	0,3

$$\Delta\delta^{Phenyl}: \delta^{11}B (C_6H_5BR_1R_2) - \delta^{11}B (C_5H_3(\text{Si})_2BR_1R_2)$$

$$\Delta\delta^{Vinyl}: \delta^{11}B (C_2H_3BR_1R_2) - \delta^{11}B (C_5H_3(\text{Si})_2BR_1R_2)$$

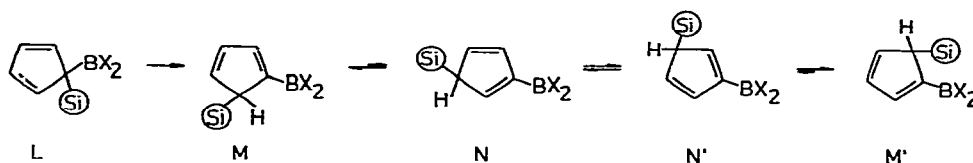


Dynamisches Verhalten der Cyclopentadienylborane

Monosilylierte Cyclopentadienylborane:

Monosilylierte Cyclopentadienylborane mit allylisch gebundener Silylgruppe sind aufgrund von sigmatropen Umlagerungen des Silylliganden Moleküle mit fluktuierender Struktur. Dies wird durch das temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 4) von Verbindung VI - stellvertretend für alle monosilylierten Cyclopentadienylborane - veranschaulicht. Das dynamische Verhalten von VI fällt auf den ersten Blick durch den Übergang eines sehr komplexen Spektrums bei tiefer Temperatur zu einem einfachen Spektrum bei höheren Temperaturen auf. Bei tiefen Temperaturen (-54°C) ist die Austauschrate der Silylgruppe so gering, daß im Rahmen der ^1H -NMR-Zeitskala keine dynamischen Prozesse mehr beobachtet werden und ein Molekül mit stereochemisch starrer Struktur vorliegt. Die drei Signale bei tiefem Feld sind den olefinischen Protonen zuzuordnen, während das allylische Proton bei höherem Feld erscheint.

Außer für die Verbindung XII weisen die Resonanzsignale der Ringprotonen aller anderen monosilylierten Cyclopentadienylborane bei tiefen Temperaturen keine Feinstruktur auf. Vermutlich führen Anisotropieeffekte und das Quadrupolmoment des Boratoms zum Verlust der Feinstruktur. Aus den Kopplungskonstanten von XII (siehe Abb. 2) konnte eindeutig auf das Vorliegen des 1.5-Isomeren M bzw. M' bei tiefen Temperaturen geschlossen werden. Diese Zuordnung ist auch für alle übrigen monosilylierten Cyclopentadienylborane gültig; ein den bis-silylierten Cyclopentadienen analoges 5.5-Isomere L mit AA'BB' Spinnmuster ist spektroskopisch nicht nachweisbar.



Mit zunehmender Temperatur findet eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung des Isomeren N bzw. N' statt. Im ^1H -NMR-Experiment wird der Vorgang $\text{M} \rightleftharpoons \text{N}$ durch folgende Veränderungen bestätigt (Abb. 4: von -54°C bis -18°C): a) Das charakteristische Tieffeldsignal des H_2 Protons in M verflacht und wandert zu höheren Feldstärken; b) in gleicher Weise wandert das allylische H_5 -Signal unter Verbreiterung zu geringeren Feldstärken; c) das Resonanzsignal des H_4 -Protons wird zu höherem Feld verschoben; d) das Proton H_3 ändert seine chemische Umgebung nur geringfügig; das Resonanzsignal zeigt eine Pseudo-Triplett-Struktur mit $J = 3,3$ Hz. Mit weiterer Temperaturerhöhung (ab 0°C) gewinnen die Umlagerungen $\text{N} \rightleftharpoons \text{N}' \rightleftharpoons \text{M}'$ an Gewicht.

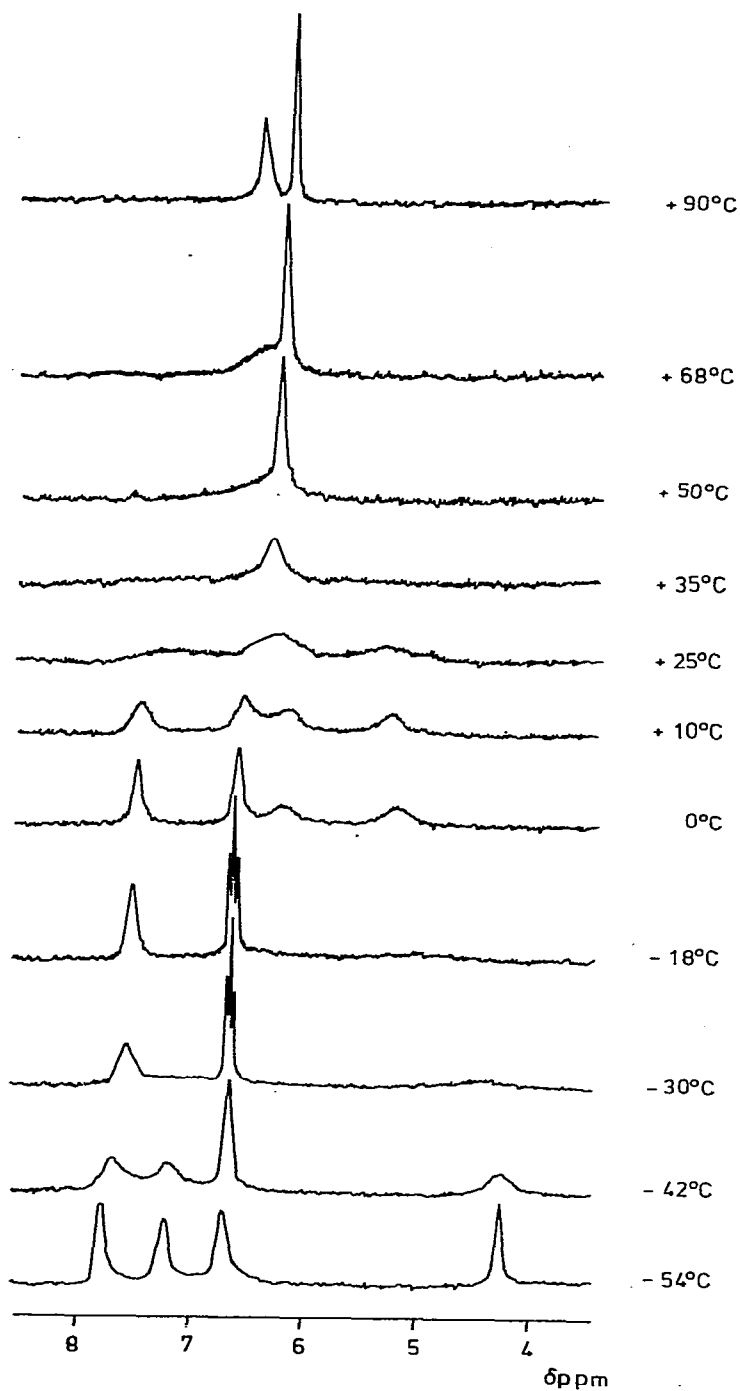


Abb. 4: Temperaturabhängiges ^1H -NMR-Spektrum von 5-Trimethylsilylcyclopentadienyl-dibromoboran VI, Cp-Teil. Zum besseren Verständnis der dynamischen Phänomene sind die temperaturunabhängigen Signale der Vinylisomere nicht abgebildet.

Die entarteten und nicht entarteten Umlagerungen der Silylgruppe führen schließlich zur Koaleszenz aller Ringprotonen bei ca. 35°C und zu einer Aufspaltung in zwei Signalgruppen bei ca. 90°C. Ob bei höheren Temperaturen neben der Wanderung der Silylgruppe auch Umlagerungen der Borylgruppe zum dynamischen Verhalten der monosilylierten Cyclopentadienylborane beitragen, geht aus den temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren nicht eindeutig hervor. Dagegen läßt die Temperaturunabhängigkeit der ¹¹B-NMR-Signale vermuten, daß energiereiche Isomere mit allylisch gebundener Borylgruppe allenfalls nur in sehr geringem Maße anteilig sind.

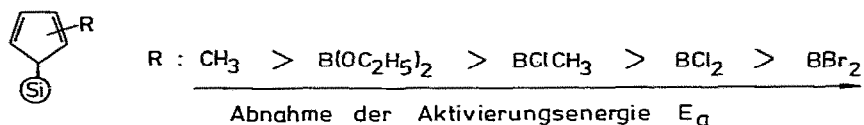
Die Bestimmung der absoluten Werte der Aktivierungsenergie ist wegen der vielfältig gelagerten Austauschprozesse nur durch Computerauswertung einer Vielzahl von NMR-Experimenten zugänglich [19]. Deshalb war im Rahmen dieser Arbeit nur eine qualitative Abschätzung der Aktivierungsenergie vorgesehen. Zu diesem Zweck wurde das dynamische Verhalten einer Reihe zweifach substituierter Cyclopentadiene mit dem der monosilylierten Cyclopentadienylborane verglichen. Voraussetzung für einen qualitativen Vergleich der Aktivierungsenergien verschiedener Cyclopentadiene anhand von Kernresonanzdaten ist, daß die Anzahl der am Austauschprozeß beteiligten Protonen gleich ist. Des weiteren muß die Differenz in den chemischen Verschiebungen der austauschenden Protonen berücksichtigt werden. Diese Differenz beträgt für alle monosilylierten Cp-Borane und für die zu vergleichenden Methylcyclopentadienylsilane und -germane ca. 3 ppm. Da die Bestimmung des Koaleszenzpunktes wegen der großen Linienbreite des Signals mit zu großen Fehlern behaftet wäre, wurde auf andere charakteristische Bezugspunkte zurückgegriffen: a) Temperatur T_{Allyl} , bei der das Signal des allylischen

	$R-C_5H_4$ (Si)	T_{Allyl}	$T_{\text{Aufspalt.}}$
	R = CH ₃	52°C	106°C
IX	R = B(OC ₂ H ₅) ₂	0°C	80°C
XII	R = BC1CH ₃	-14°C	68°C
V	R = BC1 ₂	-20°C	65°C
VI	R = BBr ₂	-30°C	59°C
	CH ₃ C ₅ H ₄ (Ge)	0°C	76°C

$E_a \approx 13 \text{ kcal/mol}$

Protons nicht mehr zu beobachten ist; b) Temperatur $T_{\text{Aufspalt.}}$, bei der bei schnellem Austausch das Koaleszenzsignal in zwei Signalgruppen aufspaltet. Diese Werte sind im folgenden mit den entsprechenden Daten analog substituierter Cyclopentadienylsilane und -germane verglichen.

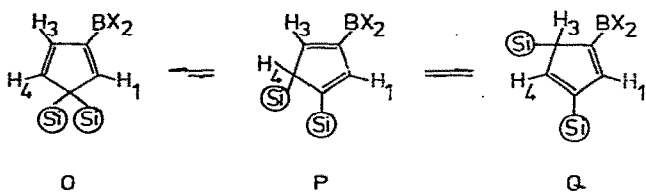
Nach theoretischen Berechnungen [25] und experimentellen Befunden [21] an silylierten Cyclopentadienen bewirkt die Einführung eines π -Akzeptor-Liganden in vinyli-scher Position am Cp-Ring eine Beschleunigung der sigmatropen Umlagerung der Silylgruppe. In Übereinstimmung mit diesen Befunden beobachtet man mit zunehmender π -Akzeptorfähigkeit des Borylliganden eine Zunahme der Umlagerungsgeschwindigkeit der Silylgruppe. So lassen sich die monosilylierten Cyclopentadienylborane nach ihrer Aktivierungsenergie in folgende Reihe einordnen:



In der Reihe der vergleichbaren Cyclopentadiensysteme ist in der Literatur nur für die Verbindung $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$ der exakte Wert für die Aktivierungsenergie angegeben [19,26]. Aus der Interpretation der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren geht eindeutig hervor, daß die Aktivierungsenergie für die Umlagerung der Silylgruppe in den monosilylierten Cyclopentadienylboranen weniger als 13 kcal/Mol beträgt.

Bissilylierte Cyclopentadienylborane

Mit Hilfe des temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abb. 5) des Dibromboran-Derivates VIII sollen hier, stellvertretend für alle bissilylierten Cp-Borane, anhand von Signalverschiebungen, -verbreiterungen und -koaleszenz die dynamischen Prozesse und dadurch bedingte Isomergleichgewichte verdeutlicht werden. Durch 1,5 sigmatrope Umlagerungen der Trimethylsilylgruppe stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Einen Hinweis auf die Isomere P bzw. Q geben die mit einem Stern markierten Signale mit geringer Intensität bei 7,96, 7,37, 4,54 und 0,36 ppm (Abb. 5: -10°C),

wobei die beiden letzten Signale von einem allylischen Proton bzw. einer vinylischen Trimethylsilylgruppe stammen.

Die Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Isomeren P und Q wird mit steigender Temperatur durch folgende temperaturabhängige Signalveränderungen bestätigt: a) Durch die 1.5 sigmatrope Umlagerung der Silylgruppe erfolgt mit zunehmender Austauschgeschwindigkeit eine Verbreiterung aller olefinischen Signale. Dabei liegt bis ca. 35°C das obige Gleichgewicht noch hauptsächlich auf der Seite des thermodynamisch bevorzugten Isomeren O; b) durch die Umlagerung erhalten die olefinischen Protonen H₃ und H₄ partielle allylische Umgebung und wandern unter Koaleszenz der Resonanzsignale nach höherem Feld; c) eine Wanderung der Silylgruppe um den ganzen Cp-Ring ist unwahrscheinlich, da das charakteristische "Tief-feldsignal" des zum Boratom in vinylischer Nachbarschaft stehenden H₁-Protons seine Sonderstellung beibehält und im beobachteten Temperaturbereich keine Signalverschiebung zeigt; d) ein weiterer Beweis für die Umlagerung der Silylgruppen ist aus der Temperaturabhängigkeit des Resonanzsignals der Trimethylsilylgruppen zu ersehen. Bei schneller Austauschgeschwindigkeit beobachtet man eine charakteristische Tieffeldverschiebung dieses Resonanzsignals. Dies steht in Einklang mit der Überlegung, daß bei schnellem Austausch die Trimethylsilylgruppen im Mittel einen partiellen vinylischen Bindungscharakter erhalten; e) bei schneller Austauschgeschwindigkeit zeigt das Tieffeldsignal eine Tripletstruktur mit einer Kopplungskonstanten von J = 1,3 Hz, während das gemittelte Signal der Protonen H₃ und H₄ zu höherem Feld wandert; f) eine Wanderung der Borylgruppe steht im Widerspruch zur Temperaturunabhängigkeit der chemischen Verschiebung der ¹¹B-Signale und zu den unter Punkt c) erörterten Befunden des ¹H-NMR-Spektrums. Somit können Isomere mit allylisch gebundener Borylgruppe im beobachteten Temperaturintervall ausgeschlossen werden.

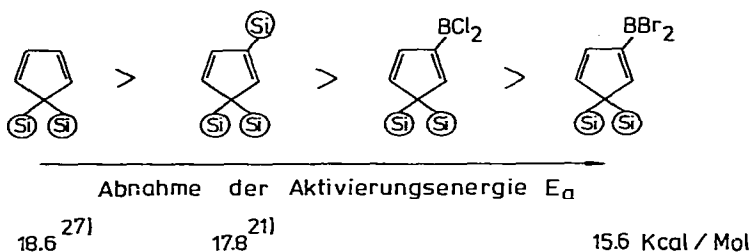
Um die Aktivierungsenergie der dynamischen Prozesse der bissilylierten Cyclopentadienylborane abschätzen zu können, wurde das dynamische Verhalten dieser Verbindungen mit dem des Tris(trimethylsilyl)cyclopentadiens verglichen. Auch bei dieser Verbindung finden sigmatrope Umlagerungen der Trimethylsilylgruppen statt, wobei im ¹H-NMR-Spektrum die Signale der H₃- und H₄-Protonen bei +80°C koaleszieren, während die chemische Verschiebung des H₁-Protons konstant bleibt [21]. Dagegen koaleszieren die Signale der H₃- und H₄-Protonen des bissilylierten Cyclopentadienyldibromborans VIII trotz des um 0,24 ppm größeren Linienabstandes bereits bei ~ +45°C. Demnach führt die Substitution einer Trimethylsilyl- durch eine Dibromborylgruppe zu einer Beschleunigung der Umlagerungsgeschwindigkeit der allylisch gebundenen Trimethylsilylgruppen. Diese Resultate stehen in Einklang mit Untersuchungen über das dynamische Verhalten von mehrfach silylierten Cyclopentadienen. So konnten Ustynyuk et al. [25] zeigen, daß Substituenten mit Elektronen-Akzeptor-Eigenschaften den Übergangszustand für sigmatrope Umlagerungen stabilisieren und somit die Umlagerung beschleunigen. Genau dieser Effekt konnte durch Einführung zweier Trimethylsilylgruppen in Vinylstellung des Cyclopentadiensystems beobachtet werden, wobei die Silylgruppen als schwache Elektronenakzeptoren fungieren [21].



Abb. 5: Temperaturabhängiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-dibromboran VIII

Dihalogenoborylgruppen stellen bekanntlich starke π -Akzeptoren dar. Diese stabilisieren somit den Übergangszustand weit besser als eine Trimethylsilylgruppe und bewirken daher auch eine vergleichsweise größere Umlagerungsgeschwindigkeit des allylständigen Trimethylsilylliganden.

Die bissilylierten Cyclopentadienyldihalogenborane konnten durch Vergleich der Koaleszenztemperaturen in folgende Reihe eingeordnet werden:



Reduziert man die 1,2-Verschiebung der Silylgruppe in VIII auf ein Austauschproblem zweier Protonensorten (H_3 und H_4 koaleszieren, während H_1 konstant bleibt, siehe Abb. 5) und nimmt man für den Austausch ebenfalls Aktivierungsentropien von ungefähr Null an, so ist in grober Näherung die Eyring-Gleichung [20] zur Berechnung der Aktivierungsenergie anwendbar.

Mit den experimentell bestimmten Werten $T_c = 318^{\circ}\text{K}$ und $\Delta\nu = 56 \text{ Hz}$ (bei -10°C) der Verbindung VIII erhält man für die freie Aktivierungsenergie einen Wert von 15,6 kcal/Mol.

Um die Gültigkeit des oben erwähnten Näherungsverfahrens zu überprüfen, wurden auch die Aktivierungsenergien der bis- und trissilylierten Cyclopentadiene berechnet. Die so ermittelten Werte sind mit den nach exakteren Verfahren berechneten Literaturwerten [21,27] innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem, getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren über Molekularsiebe getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Die dargestellten Substanzen wurden durch Destillation bzw. Kristallisation isoliert. Die Reinigung erfolgte durch Redestillation oder durch mehrmaliges Umkristallisieren. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschlossenen Röhrchen in einem Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli oder durch Differential-Thermoanalyse an einem Gerät der Firma "Dupont" (Thermal Analyzer 990) bestimmt. Die C,H,N-Analysen wurden im Labor für Mikroanalyse des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Erfahrungsgemäß liefern die C-Werte von Organylboranen meist keine brauchbaren Werte (6). Die Halogenwerte wurden durch Hydrolyse und anschließende Titration nach Mohr bestimmt.

Die Protonenresonanzspektren wurden an den Geräten T-60 und XL-100 der Firma Varian aufgenommen. Die Aufnahme der ^{11}B -NMR-Spektren und der temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren erfolgte am Gerät XL-100. Für die ^{11}B -NMR-Spektroskopie diente BF_3 -Etherat als externer Standard, wobei positive Werte tiefere Feldstärken in Bezug auf den Standard ausdrücken. Die homonuklearen Entkopplungsversuche (INDOR, selektives Entkoppeln) zur Bestimmung der Größe und des relativen Vorzeichens von Kopplungskonstanten wurden am Gerät XL-100 durchgeführt. Die ^{13}C -Kernresonanzspektren wurden an dem Gerät WH-90 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Signale wurden relativ zum deuterierten Lösungsmittel, das als interner Standard diente, gemessen und auf TMS umgerechnet. Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm (δ -Skala) angegeben; positive Vorzeichen bedeuten niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard.

Die Infrarot-Spektren von den Flüssigkeiten wurden als Filme zwischen CsBr- bzw. KBr-Platten mit einem "Perkin-Elmer 457" Gerät aufgenommen. Das Auftragen der Flüssigkeitsfilme erfolgte in einem "Stickstoff-Kasten". Die Feststoffe wurden meist als Lösungen (CH_2Cl_2) in NaCl-Küvetten vermessen. Die Bezeichnung der Bandenstärke erfolgte nach dem Schlüssel: vw = sehr schwach, w = schwach, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, b = breit. IR-spektroskopische Daten können beim Autor angefordert werden.

Massenspektren wurden am Gerät SM 1-BH der Firma Varian Mat aufgenommen. Die dabei gemessenen relativen Intensitäten der Signale wurden in Klammern den m/e-Werten nachgestellt. Die Berechnung der theoretischen Intensitätsverteilung von Molekülionen mit Isotopenmuster und die Zeichnung der Massenspektren wurde durch Rechenprogramme des Mathematischen Instituts der Universität Würzburg erstellt. Die nicht detailliert aufgeführten Massenspektren können ebenfalls beim Autor angefordert werden.

(Methylcyclopentadienyl)-dichlorboran I: Zu einer Lösung von 8.50 g [72.5 mmol] Bortrichlorid in 20 ml Pentan werden bei -45°C 10.70 g [70.3 mmol] (Trimethylsilyl)methylcyclopentadien [21,27] in 20 ml Pentan getropft. Der fahlgelbe Niederschlag (Dimere) wird abgefrittet, die hellgelbe Lösung wird bei -10°C im Vakuum eingeeengt. Die Vakuumdestillation liefert I als eine farblose Flüssigkeit. Die thermolabile Verbindung I erweist sich als äußerst luftempfindlich. Kp. $35^\circ\text{C}/10$ torr; Ausb. 1.1g [10 % Th.].

$\text{C}_6\text{H}_8\text{BCl}_2$ (161.85) ber. C 44.79, H 4.38 Cl 43.80; gef. C 43.82, H 4.60, Cl 44.5.
MS: m/e 160 (M^+ , 54), 125 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 34), 123 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}^+$, 80), 81 (BCl_2^+ , 38), 79 ($\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4^+$, 100), 36 (HCl^+ , 31).

(Methylcyclopentadienyl)dibromboran II: Zu einer Lösung von 6.1 g [40 mmol] (Trimethylsilyl)methylcyclopentadien [21,27] in 20 ml Pentan werden bei -40°C 10.0 g (3.8 ml) [40 mmol] Bortribromid in 20 ml Pentan getropft. Nach Abtrennen des gelblichen Niederschlags (Dimere) werden bei 0°C alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Das viskose, fast schwarze Öl wird auf 80°C erhitzt und die flüchtigen Stoffe werden in eine Kühlfalle kondensiert. Auch nach wiederholter

Kondensation ist die Verbindung II noch mit Trimethylbromsilan verunreinigt.
Kondensationsmenge: ca. 1 g.

Trimethylsilylcyclopentadienyl-dichlorboran III, V: Zu 6.3 g [54 mmol] frisch kondensiertem Bortrichlorid werden 11.2 g [53 mmol] Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien[21] bei -30°C getropft. Die leicht gelbe Lösung wird anschließend zwei Stunden lang auf $+60^{\circ}\text{C}$ erhitzt (Trockeneiskühler!). Nach Abziehen des entstandenen Trimethylchlor-silans destillieren die Verbindungen III und V als klare, etwas viskose Flüssigkeit über. An der Luft zersetzen sich III und V binnen einer Minute zu einer polymeren, blauschwarzen Masse. Kp. $53^{\circ}\text{C}/0.5$ torr; Ausb. 9.9 g [85 % Th.].
 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BCl}_2\text{Si}$ (218.99); ber. C 43.89, H 5.98, Cl 32.38; gef. C 42.02, H 6.07, Cl 32.8.
MS: m/e 218 (M^+ , 2), 203 (M^+-CH_3 , 6), 183 (M^+-Cl , 1), 122 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2^+$, 4), 110 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{BCl}^+$, 4), 93 (SiMe_2Cl^+ , 11), 73 (SiMe_3^+ , 100), 65 (C_5H_5^+ , 3), 63 (C_5H_3^+ , 3), 36 (HCl^+ , 27).

Trimethylsilylcyclopentadienyl-dibromboran IV, VI: Zu einer Lösung von 4.2 g (4.9 ml) [20 mmol] Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien [21] in 20 ml CCl_4 werden bei -20°C 5.3 g (2.0 ml) [21 mmol] Bortribromid in 20 ml CCl_4 getropft. Anschließend werden bei 0°C alle flüchtigen Stoffe im Vakuum abgezogen. Aus der rotbraunen Lösung erhält man durch Vak. Destillation IV und VI als viskose, leicht gelb gefärbte Flüssigkeiten. Kp. $65-67^{\circ}\text{C}/0.01$ torr; Ausb. 3.3 g [54 % Th.].
 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BBr}_2\text{Si}$ (307.70); ber. C 31.23, H 4.26, Br 51.94; gef. C 29.96, H 4.19, Br 52.8.

Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-dichlorboran VII: Bei -25°C werden 8.5 g [30 mmol] Tris(trimethylsilyl)cyclopentadien[21] zu 3.6 g [31 mmol] frisch kondensiertem Bortrichlorid getropft. Anschließend wird die orangegelbe Lösung zwei Stunden auf $70-80^{\circ}\text{C}$ erhitzt (Trockeneiskühler!). Durch fraktionierte Destillation erhält man Verbindung VII als farblose Flüssigkeit, die auch nach mehrmaliger Redestillation durch die Ausgangsverbindung verunreinigt war. Kp. $75^{\circ}\text{C}/0.5$ torr; Ausb. 6.9 g [79 % Th.].

Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-dibromboran VIII: Nach Zusammengaben von 8.5 g [30 mmol] Tris(trimethylsilyl)cyclopentadien[21] und 8.8 g (3.3 ml) [35 mmol] Bortribromid bei 0°C wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Stoffe im Vakuum abgezogen. Aus der dunkel rot-braunen Lösung destilliert die Verbindung VIII als leicht gelbe Flüssigkeit über. Kp. $92^{\circ}\text{C}/0.01$ torr; Ausb. 8.5 g [75 % Th.].
 $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BBr}_2\text{Si}_2$ (379.78) ber. C 34.79, H 5.57, Br 42.08; gef. C 33.98, H 5.49, Br 41.5.
MS: m/e 380 (M^+ , 2), 365 (M^+-Me , 3), 229 ($\text{M}^+-\text{Me}_3\text{SiBr}$, 12), 195 ($\text{M}^+-\text{MeBBr}_2$, 27), 152 (Me_3SiBr^+ , 32), 147 ($\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3^+$, 27), 80 (HBr^+ , 17), 73 (Me_3Si^+ , 100).

Trimethylsilylcyclopentadienyl-diethoxyboran IX:

- a) Die Lösungen von 0.68 g [5.0 mmol] Diethoxychlorboran und 1.50 g [5.0 mmol] Trimethylsilyl(trimethylstannyl)cyclopentadien [29] in je 5 ml CCl_4 werden bei -10°C langsam zusammengegeben. Nach 1 Stunde Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen. Durch fraktionierte Destillation wird IX als farblose Flüssigkeit isoliert. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war IX noch durch Trimethylchlorstannan verunreinigt.
- b) Eine Lösung von 20.7 g [150 mmol] Trimethylsilylcyclopentadien [27] in 400 ml Diethylether wird bei 0°C mit einer n-BuLi/Hexan-Lösung metalliert. Zur vollständigen Umsetzung wird die heterogene Lösung 1 Stunde bei RT gerührt. Anschließend werden unter Rühren 24.5 g [180 mmol] Trimethylsilylcyclopentadien zugetropft und 4 Std. unter Rückfluß erwärmt. Nach Abtrennen des Lithiumchlorids werden die Lösungsmittel abgezogen. Durch fraktionierte Destillation wird Verbindung IX als farblose Flüssigkeit erhalten. Kp. $58^\circ\text{C}/0.2$ torr; Ausb. 19.0 g [53 % Th.].

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{BO}_2\text{Si}$ (238.20); ber. C 60.51, H 9.73; gef. C 60.71, H 9.91.
Molgewicht: 245 (kryoskopisch in Benzol).

Cyclopentadienyl-diethoxyboran X: 6.6 g [0.1 mol] Cyclopentadien werden in 300 ml Diethylether bei 0°C mit einer n-BuLi/Hexan-Lösung metalliert. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stunden bei RT gerührt; anschließend werden unter Kühlung auf -15°C 13.6 g [0.1 mol] Diethoxychlorboran in 30 ml Ether zugetropft. Nach 3 Stunden Rühren wird der größte Teil der Lösungsmittel abgezogen. Nach Abtrennung des Lithiumchlorids bleibt eine gelblich-grüne Lösung zurück. Durch fraktionierte Destillation wird X als farblose, thermolabile Flüssigkeit isoliert.

Kp. $41^\circ\text{C}/2$ torr; Ausb. 1.7 g [10 % Th.].

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{BO}_2$ (166.04); ber. C 65.10, H 9.10; gef. C 60.58, H 8.56.

Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-diethoxyboran XI: 16.8 g [80 mmol] Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien [21] werden in 400 ml Diethylether metalliert. Zu der heterogenen Lösung werden 10.9 g [80 mmol] Diethoxychlorboran getropft. Anschließend wird die Lösung 10 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des Niederschlags und Einengen der Lösung wird durch fraktionierte Destillation XI als farblose Flüssigkeit erhalten. Kp. $72-74^\circ\text{C}/0.01$ torr; Ausb. 7.4 g [30 % Th.].

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{BO}_2\text{Si}_2$ (310.37); ber. C 58.05, H 10.06; gef. C 58.36, H 9.50.
Molgewicht: 307 (kryoskopisch in Benzol).

Trimethylsilylcyclopentadienyl-methyl-chlorboran XII: 2.10 g [9.6 mmol] V und 1.80 g [10.1 mmol] Tetramethylstannan werden bei 0°C zusammengegeben. Anschließend wird die gelbe Lösung 1 Std. auf 90°C erhitzt. Das bei der Reaktion entstandene Trimethylchlorstannan wird bei RT im Vak. (1 torr) abgezogen. Durch fraktionierte Destillation erhält man XII als farblose Flüssigkeit. Kp. $45^\circ\text{C}/0.4$ torr; Ausb. 1.60 g [80 % Th.].

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{BClSi}$ (198.50); ber. C 54.45, H 8.13, Cl 17.86; gef. C 49.84, H 8.11, Cl 18.1.

Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-methyl-bromboran XIII: Die Lösungen von 3.9 g [10 mmol] XII und 3.6 g [20 mmol] Tetramethylstannan in je 10 ml Dichlormethan werden bei -20°C zusammengegeben. Nach langsamem Erwärmen auf RT wird die Lösung eine Stunde lang auf ca. 50°C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Stoffe abgezogen; durch fraktionierte Destillation wird XIII als leicht gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten. Kp. $80^{\circ}\text{C}/0.2$ torr; Ausb. 2.7 g [85 % Th.].
 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BBrSi}_2$ (315.22); ber. C 75.72, H 7.67, Br 25.35; gef. C 73.19, H 7.58, Br 24.7.

Bis(dimethylamino)[trimethylsilylcyclopentadienyl]boran XIV: Zu einer Lösung von 1.8 g (2.7 ml) [40 mmol] Dimethylamin in 20 ml n-Pentan werden bei -30°C 2.1 g [10 mmol] V in 10 ml n-Pentan getropft. Das ausgefallene Ammoniumsalz wird abgetrennt und zweimal mit 10 ml n-Pentan gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird Verbindung XIV durch Destillation als farblose Flüssigkeit isoliert.
 Kp. $90^{\circ}\text{C}/0.2$ torr; Ausb. 1.3 g [55 % Th.].
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{BSi}$ (236.24); ber. C 61.01, H 10.67, N 11.86; gef. C 56.04, H 10.69, N 11.87.
 MS: m/e 236 (M^+ , 13), 221 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 3), 191 ($\text{M}^+ - \text{NMe}_2$, 2), 176 ($\text{M}^+ - \text{NMe}_3$, 4), 163 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$, 8), 120 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{BNMe}_2^+$, 9), 99 ($\text{B}[\text{NMe}_2]_2^+$, 100), 73 (SiMe_3^+ , 55), 44 (NMe_2^+ , 21).

Bis(dimethylamino)[5,5-bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]boran XV: Zu einer Lösung von 1.95 g (2.87 ml) [43.2 mmol] Dimethylamin in 30 ml n-Pentan werden bei -25°C 4.1 g [10.8 mmol] VIII in 30 ml n-Pentan getropft. Nach einstündigem Rühren bei RT wird das ausgefallene Ammoniumsalz abgetrennt und zweimal mit 10 ml Pentan nachgewaschen. Die destillative Aufarbeitung der Lösung ergibt XV als farblose, viskose Flüssigkeit. Kp. $104^{\circ}\text{C}/0.05$ torr; Ausb. 2.2 g [66 % Th.].
 $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{BN}_2\text{Si}_2$ (308.43); ber. C 58.41, H 10.78, N 9.08; gef. C 55.23, H 11.01, N 9.48.
 MS: m/e 308 (M^+ , 5), 293 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 2), 264 ($\text{M}^+ - \text{NMe}_2$, 1), 249 ($\text{M}^+ - \text{NMe}_3$, 1), 236 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$, 3), 191 (264-SiMe₃, 2), 176 (191-Me, 4), 161 (176-Me, 4), 145 (161-Me, 3), 99 (BNMe_2^+ , 100), 73 (SiMe_3^+ , 38).

Dank:

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. Buchner danken wir für die Anfertigung der Kernresonanzspektren.

Literatur

- 1) P. Jutzi, Nachr.Chem.Techn.Lab. 26 (1978), 422
- 2) A.A. Prokhorava und Ya.M. Paushkin, Dokl.Akad.Nauk.SSSR 135 (1960), 84; CA 55 (1961) 11325c
- 3) R. Riemschneider und K. Heymons, Mh.Chem. 92 (1961), 1080
- 4) V. Gutman, A. Meller und E. Schaschel, J.Organometal.Chem. 2 (1964), 287

- 5) Ethyl Corp. (Erf. H.Shapiro, E.G. Dewitt und J.E. Brown), US Pat. 3030398; CA 58 (1963), 1489 f
- 6) H. Grundke und P.J. Paetzold, Chem.Ber. 104 (1971), 1136
- 7) B.M. Mikhailov, T.K. Baryshnikova und V.S. Bogdanov, Dokl.Akad.Nauk. SSSR 202 (1972) 358 (Engl.Transl.)
- 8) B. Lockmann und Th. Onak, J.Org.Chem. 38 (1973), 2552
- 9) P. Jutzi und M. Kuhn, Chem.Ber. 107 (1974), 1228; 108 (1975), 2439
- 10) Dissertation A. Seufert, Univ. Würzburg 1978
- 11) P. Jutzi und A. Seufert, Angew.Chem. 88 (1976), 333
- 12) P. Jutzi und A. Seufert, Angew.Chem. 89 (1977), 44
- 13) B.M. Mikhailov et al., Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Khim. 10 (1976), 2299
- 14) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J.Organometal.Chem. 11 (1968), 399
- 15) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem.Ber. 99 (1966), 1049
- 16) C.D. Good und D.M. Ritter, J.Amer.Chem.Soc. 84 (1962), 1162
- 17) W.D. Phillips, H.C. Miller und H. Muetterties, J.Amer.Chem.Soc. 81 (1959), 4496
- 18) V.S. Bogdanov, J.Magn.Res. 5 (1971), 145
- 19) N.M. Sergeev, Progr.Nucl.Magn.Res.Spectr. Vol. 9, Part. 2, Pergamon Press 1973
- 20) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973
- 21) Yu.A. Ustynyuk, Yu.N. Luzikov, V.J.Mstislavsky, A.A. Azizov und J.B. Pribytkova, J.Organometal.Chem. 96 (1975), 335
- 22) L.W. Hall, J.D. Odom und P.D. Ellis, J.Amer.Chem.Soc. 97 (1975), 4527
- 23) B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem.Ber. 109 (1976), 1075
- 24) N.N. Veniaminov, Yu.A. Ustynyuk, N.V. Alekseev, J.A. Ronova und Yu.T. Struchkov, Zh.Strukt.Chim. 11 (1970), 127
- 25) G.A. Shchembelov und Yu.A. Ustynyuk, Dokl.Akad.Nauk.SSSR 173 (1967), 1364; CA 68 (1968), 38929b
- 26) Yu.K.Grishin, N.M.Sergeev und Yu.A. Ustynyuk, Org.Magn.Res. 4 (1972), 377
- 27) Yu.A. Ustynyuk, A.V. Kisin, J.M. Pribytkova, A.A. Zenkin und N.D. Antonova, J.Organometal.Chem. 42 (1972), 47
- 28) H. Kessler, Angew.Chem. 82 (1970), 237