

Synthese und Struktur von 1.4-Diborylcyclopentadienen

Peter Jutzⁱ* und Arnulf Seufert

Institut für Anorganische Chemie der Universität

8700 Würzburg, Am Hubland

(Eingegangen den 17. Januar 1979)

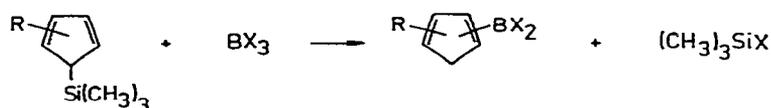
Summary

Bis(trimethylsilyl)cyclopentadiene reacts with two equivalents of boron halides to the bis(dihalogenoboryl)cyclopentadienes I, II and III. Reactions of I, II and III with tetramethyltin and dimethylamine yield the dimethyl- and bis(dimethylamino)-substituted compounds IV and V. The fluoro compound VI is synthesized by the reaction of III with arsenic trifluoride. Addition of pyridine to I and II yields the adducts VII and VIII. Structure and bonding properties of I–VIII are discussed by ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - and ^{19}F -n.m.r. and by i.r. and m.s. data.

Zusammenfassung

Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien reagiert mit zwei Äquivalenten Bortrihalogenid zu den Bis(dihalogenoboryl)cyclopentadienen I, II und III. Reaktionen von I, II und III mit Zinntetramethyl und Dimethylamin führen zu den dimethyl- und bis(dimethylamino)-substituierten Verbindungen IV und V. Die Fluorverbindung VI wird durch Umsetzung von III mit Arsenitrifluorid dargestellt. Zugabe von Pyridin zu I und II führt zu den Addukten VII und VIII. Struktur und Bindungsverhältnisse von I–VIII werden anhand von ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B - und ^{19}F -NMR- und von IR- und MS-Daten diskutiert.

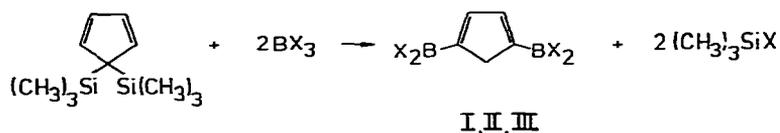
In einer vorhergehenden Arbeit [1] haben wir darüber berichtet, daß Cyclopentadienylsilane sehr gut geeignet sind, Cyclopentadienylliganden auf Boratome zu übertragen. So entstehen bei der Umsetzung mit Halogenboranen unter Trimethylhalogenchloresilanabspaltung entsprechende Cyclopentadienylborane:



Nach dem gleichen Syntheseverfahren lassen sich auch zweifach borsubstituierte Cyclopentadien-Systeme herstellen[2], über die in dieser Arbeit berichtet wird.

Diborylcyclopentadiene waren bisher unbekannt. Ihre Synthese aus Monoborylcyclopentadienen durch Metallierung und anschließende Umsetzung mit Halogenboranen ist deshalb nicht möglich, weil Monoborylcyclopentadiene mit Metallierungsagenzien unter Spaltung der Bor-Kohlenstoff-Bindung reagieren [3,4].

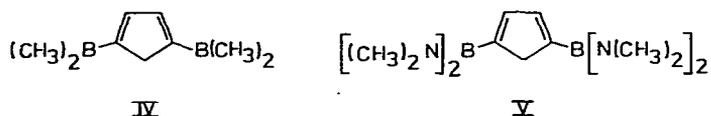
Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien setzt sich schon unter recht milden Bedingungen mit Bortrichlorid, -bromid und -jodid um. Bei 1:1 Stöchiometrie entstehen hierbei Trimethylsilylcyclopentadienyldihalogenborane [1], bei 1:2-Stöchiometrie die Bis(dihalogenoboryl)cyclopentadiene I, II und III:



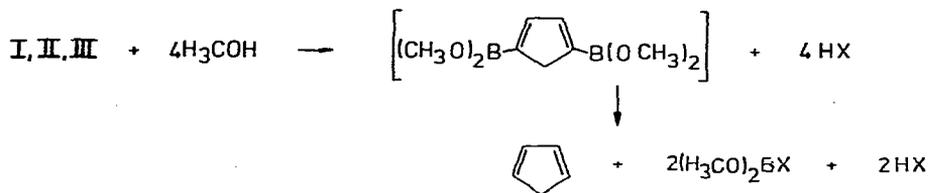
Verb.	I	II	III
X	Cl	Br	J

Zur Erklärung der Tatsache, daß aus 5,5-Isomeren 1,4-Isomere gebildet werden, muß angenommen werden, daß durch Trimethylhalogensilanabspaltung zunächst energiereiche Verbindungen mit einer Borylgruppe in 5-Position (Allylstellung) entstehen, die durch Prototropie in energieärmere Isomere mit der Borylgruppe in einer für π -Rückbindungen günstigeren vinyllischen Position überführt werden [1].

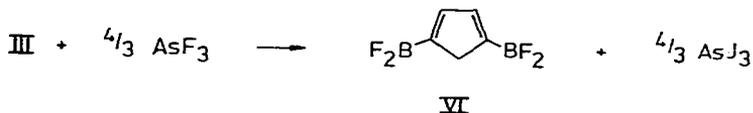
Durch in der Borchemie bekannte Substitutionsreaktionen lassen sich auch andere borständige Liganden einführen. So entsteht bei der Umsetzung von II bzw. III mit Zinntetramethyl das pyrophore Bis(dimethylboryl)cyclopentadien (IV), bei der Umsetzung von I mit Dimethylamin das Bis(dimethylaminoboryl)cyclopentadien (V). Im letzten Fall muß zur Vermeidung einer B-C-Spaltung der entstehende Chlorwasserstoff durch Dimethylamin abgefangen werden.



Auch Dimethoxyborylgruppen werden bei Gegenwart von Halogenwasserstoff vom Cyclopentadiengerüst abgespalten: So erhielten wir bei der Umsetzung von I, II und III mit Methanol und ohne Zusatz einer Hilfsbase neben den Dimethoxyhalogenboranen unsubstituiertes Cyclopentadien:



Da sich das Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien als nicht besonders reaktiv gegenüber Bortrifluorid erwiesen hat, haben wir das Bis(difluorboryl)cyclopentadien (VI) auf anderem Wege dargestellt. Bei der Umsetzung von III mit Arsen trifluorid entsteht VI in guter Ausbeute:

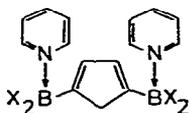


Durch Halogenaustausch mit Aluminiumtrichlorid läßt sich auch I sehr einfach darstellen, wie wir ^1H -NMR-spektroskopisch zeigen konnten:



Bei den Diborylcyclopentadienen I-VI handelt es sich in der Regel um sehr luftempfindliche, kristalline Verbindungen, die sich im Vergleich zu Monoborylcyclopentadienen als recht thermostabil erwiesen haben. Hier macht allerdings VI insofern eine Ausnahme, als es sich sehr leicht unter BF_3 -Abspaltung zersetzt.

Bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen Pyridin mit I und II gelingt eine Addukt-Bildung über beide exocyclische Borylgruppen zu den Donor-Akzeptor-Komplexen VII und VIII.



VII VIII

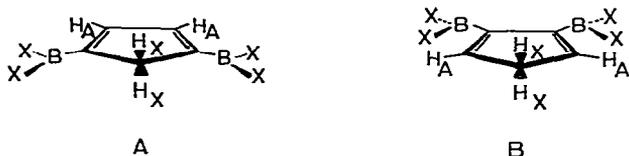
Verb.	VII	VIII
X	Cl	Br

Während VII aus Methylenchlorid unzersetzt kristallisierbar ist, wird VIII im gleichen Solvens unter tiefer Blaufärbung gelöst. Da ähnliche Farbreaktionen bei der Deprotonierung von Fluorenylboranen auftreten [5], findet möglicherweise auch bei VIII in Lösung eine Dissoziation des Komplexes statt, wobei das im Gleichgewicht vorhandene freie Pyridin eine Deprotonierung des Diborylcyclopentadien-Systems bewirken könnte.

Struktur und Bindungsverhältnisse der Diborylcyclopentadiene I-VIII

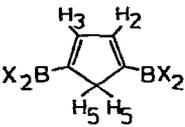
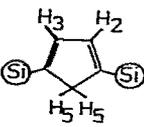
¹H-NMR-Untersuchungen

In den Protonenresonanzspektren der bisborylierten Cyclopentadiene treten für die Ringprotonen zwei symmetrische Triplets auf, wie sie auch für bissilylierte Cyclopentadiene typisch sind [7]. Dabei entsprechen die Signale der olefinischen und allylischen Protonen einem A_2X_2 -Spinsystem, woraus auf eine Struktur mit C_{2v} -Symmetrie geschlossen werden kann. Dieses Symmetriekriterium begrenzt die Zahl der theoretisch möglichen Isomere (7) auf nur noch zwei (A und B) mit gleicher Symmetrie und folglich auch äquivalentem Spin-Muster.



Welches der beiden Isomere tatsächlich vorliegt, kann anhand der Größe der Kopplungskonstanten J_{AX} nicht entschieden werden, da diese nur wenig von den Kopplungskonstanten J_{15} und J_{25} in vergleichbaren silylierten Cyclopentadienen abweicht [7]. Gegen das Vorliegen des Isomeren B sprechen jedoch die drastischen Änderungen in den ¹H-NMR-Verschiebungen (max. 1 ppm) der allylischen Protonen in Abhängigkeit von der Lewis-Acidität der Borylgruppen (Tabelle 1). Da dieser Effekt wohl über drei (Isomer A), nicht aber über vier Bindungen (Isomer B) in dieser Größe in Erscheinung treten und auch ein Nachbargruppen-Effekt [8] der Borylgruppen in Falle des Isomeren B kaum wirksam werden sollte, sprechen diese Befunde für das Vorliegen der bisborylierten Cyclopentadiene in der Form A. Weiterhin zeigen Kalottenmodelle eine starke sterische Behinderung der Borliganden für das Isomer B. Dies hätte zur Folge, daß die Borylgruppen aus der Ringebene herausgedreht wären und so keine energetisch günstigen (p-p) π -Wechselwirkungen ermöglichen würden. Unter Berücksichtigung dieses mesomeren Akzeptoreffektes der Borylgruppen ist darüber hinaus im Falle des Isomeren A eine energetisch günstigere Elektronendelokalisation möglich. Die bei den ¹³C-NMR-Daten aufgeführten mesomeren Grenzstrukturen verdeutlichen die günstige Ladungsverteilung über das gesamte π -Bindungssystem der bisborylierten Cyclopentadiene. Auch in jüngster Zeit synthetisierte bisborylierte Cymantrene [9,10] erhärten die bereits

Tabelle 1: ^1H -Verschiebungen der Cyclopentadiene I-VI in CCl_4 gegen TMSi

	H_{23}	H_{55}	$\Delta\text{H}_{23}^{\text{a)}$	$\Delta\text{H}_{55}^{\text{b)}$	J_{25}	X
I: X=Cl	7,64	3,63	1,27	0,70	1,7	-
II: X=Br	7,70	3,76	1,33	0,83	1,7	-
III: X=J	7,80	3,95	1,43	1,02	1,7	-
IV: X=CH ₃	7,45	3,45	1,08	0,52	1,7	1,02
V: X=N(CH ₃) ₃	6,37	2,93	0,00	0,00	1,7	2,60
VI: X=F	7,50	3,36	1,13	0,43	1,7 ^{a)}	-
	6,84	3,09	0,47	0,16	1,7	0,20

a) $\Delta\text{H}_{23} = \text{H}_{23} [\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2)_2] - \text{H}_{23}^{\text{V}}$; b) $\Delta\text{H}_{55} = \text{H}_{55} [\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2)_2] - \text{H}_{55}^{\text{V}}$;

c) $^4\text{J}_{\text{H5-F}} = 0,7 \text{ Hz}$

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

dargelegten Befunde für das Vorliegen der bisborylierten Cyclopentadiene in der Form A.

In den ^1H -NMR-Verschiebungen zeigt sich sehr deutlich der Einfluß der Borylgruppen. Mit steigender Lewis-Acidität werden sowohl die Triplets der olefinischen als auch diejenigen der allylischen Protonen nach tieferem Feld in den Bereich stärkerer Entschirmung verschoben. Diese Verschiebung ist induktiven und mesomeren Effekten der Borylgruppen [11] zuzuschreiben; bei analog silylierten Cyclopentadienen [12] tritt er in abgeschwächter Form in Erscheinung. Ein durch das Quadrupolmoment des ^{11}B -Kerns ausgelöster Anisotropie-Effekt trägt zu einer weiteren Entschirmung der zum Bor β -ständigen Protonen bei [13]. Analoge Entschirmungseffekte werden auch bei Phenyl [3]- und Vinylboranen [11,14-17] beobachtet.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Verschiebung der H_{23} -Protonen in der Bis(dimethylamino)boryl-Verbindung V, da allgemein die B-N-Bindung den größten π -Anteil aller B-X-Bindungen aufweist [18]. Danach ist das freie p_z -Orbital des Boratoms durch Rückbindungseffekte der Aminliganden soweit beansprucht, daß $(p-p)\pi$ -Wechselwirkungen in der B-C-Bindung nicht mehr ins Gewicht fallen. Dieser Effekt kommt in der enormen Hochfeldverschiebung der olefinischen und allylischen Protonen von V zum Ausdruck; er wird in Tabelle 1 durch Differenzbeträge ΔH_{23} und ΔH_{55} besonders deutlich veranschaulicht. Systematische 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an einer Vielzahl von Alkylboranen [13] zeigen, daß induktive Effekte der Borliganden über vier Bindungen geringen Einfluß auf die δ -Werte ausüben (max. 0,2 ppm). Außerdem sind Nachbargruppen-Anisotropie-Effekte von Borylgruppen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode des Periodensystems weit weniger ausgeprägt als mit Substituenten aus höheren Perioden (Cl, Br, J) [13]. Demzufolge spiegeln sich in den ΔH_{23} -Werten von IV und VI in erster Linie $(p-p)\pi$ -Wechselwirkungen in der B-C-Bindung wider.

Mit zunehmender Lewis-Acidität der Borylgruppen werden auch die allylischen Protonen mehr und mehr entschirmt. Dieser Einfluß der Borylgruppen auf die Verschiebung der Allylprotonen tritt in Tabelle 1 durch die ΔH_{55} -Werte deutlich in Erscheinung.

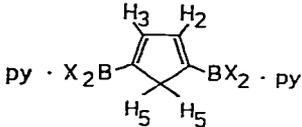
In den Donor-Akzeptor-Komplexen VII und VIII erhält das Boratom unter Umhybridisierung von sp^2 nach sp^3 eine angenähert tetraedrische Umgebung. Durch die Komplexierung ist der Borylsubstituent nicht mehr in der Lage, als π -Elektronen-Akzeptor zu fungieren. Dadurch kommt es zu einer drastischen Abschirmung der olefinischen und allylischen Protonen und zu einer Hochfeldverschiebung der H_{23} und H_{25} Protonen (Tabelle 2).

^{13}C -NMR-Untersuchungen

Aus den ^{13}C -Daten einer Fülle monosubstituierter Ethylene konnten Rückschlüsse auf mesomere Wechselwirkungen der Donor- bzw. Akzeptorsubstituenten gezogen werden [19,20]. Dabei wurde die ^{13}C -Verschiebung des substituierten C_α -Atoms und des in mesomerer Wechselwirkung stehenden C_β -Atoms getrennt betrachtet. Savitsky und Mitarbeiter [21,22] berechneten den paramagnetischen Term σ_p der C_α - und C_β -Atome monosubstituierter Ethylene für Substituenten mit mesomeren Donor- und Akzeptor-Eigenschaften. Diese Berechnungen konnten in Korrelation mit den experimentellen ^{13}C -Werten der substituierten Ethylene gebracht werden. Danach sollten mesomere Wechselwirkungen der Substituenten mit dem π -System eines ungesättigten Molekülgerüsts am entfernteren C_β -Atom am deutlichsten in Erscheinung treten.

In jüngster Zeit konnten Odom und Ellis [11] durch Untersuchungen an Vinylboranen eine drastische Entschirnung des C_β -Atoms beobachten und auf die Akzeptor-

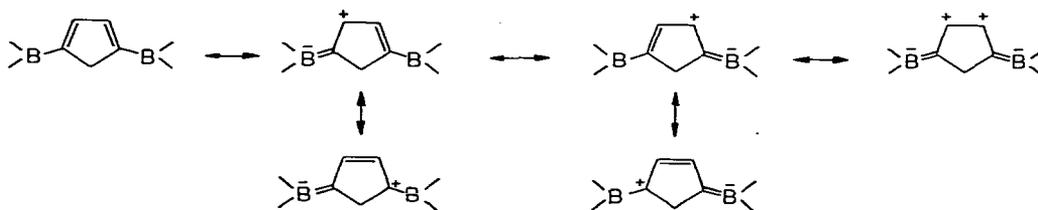
Tabelle 2: ^1H -Verschiebungen der Pyridin-Addukte VII und VIII in CH_2Cl_2

	H_{23}	H_{55}	ΔH_{23}	ΔH_{55}	J_{25}	py
VII: X=Cl	6,51	3,13	1,13	0,50	1,7	9,08-7,33
VIII: X=Br	6,58	3,42	1,12	0,34	1,7	9,25-7,55
	$\Delta\text{G},07$	$\Delta\text{O},29$				

$$\Delta\text{H}_{23} = \text{H}_{23} [\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2)_2] - \text{H}_{23} [\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2 \cdot \text{py})_2]$$

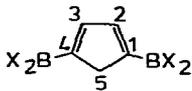
$$\Delta\text{H}_{55} = [\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2)_2] - \text{H}_{23} [\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2 \cdot \text{py})_2]$$

wirkung der Borylgruppe zurückführen. Aus diesen Befunden konnten die Autoren auf die Existenz von π -Anteilen in der B-C-Bindung schließen. Beim Übergang vom Vinylsystem zum konjugierten π -System des Cyclopentadien-Gerüsts sollten ähnliche Effekte auftreten. Dabei müssen folgende Resonanzstrukturen zur Diskussion des mesomeren Akzeptoreffektes der Borylgruppen in Erwägung gezogen werden:



In Tabelle 3 sind die ^{13}C -Verschiebungen einiger bisborylierter Cyclopentadiene zusammengefaßt. Die drastische Entschirmung der äquivalenten C_2 - und C_3 -Atome im Vergleich zum Cyclopentadien kommt ganz besonders in den ΔC_{23} -Werten zum Ausdruck und weist auf einen π -Anteil in der B-C-Bindung hin. Die ^{13}C -Daten der Pyridin-Addukte VII und VIII sind in Tabelle 4 zusammengestellt. In diesen Komplexen besitzen die Boratome keine Akzeptoreigenschaft mehr. Dies hat eine bessere Abschirmung der C_{23} -Atome zur Folge (vergleiche die C_{23} -Werte in Tabelle 3 und 4).

Tabelle 3: ^{13}C -Verschiebungen der Diborylcyclopentadiene II, III und V

	C_{23}	C_5	$\Delta C_{23}^{\text{a)}}$	$\Delta C_5^{\text{b)}}$	C_X
II: X=Br	154,34	50,32	20,9	8,12	-
III: X = J	154,73	53,34	21,3	11,14	-
V: X=N(CH ₃) ₂	141,80	46,80	8,4	4,60	40,9

$$\text{a) } \Delta C_{23} = C_{23} [\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2)_2] - C_{23} [\text{C}_5\text{H}_6]$$

$$\text{b) } \Delta C_5 = C_5 [\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2)_2] - C_5 [\text{C}_5\text{H}_6]$$

Tabelle 4: ^{13}C -Verschiebungen der Pyridin-Addukte VII und VIII

$\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2 \cdot \text{py})_2$	C_{23}	C_5	ΔC_{23}	ΔC_5	C_o	py C_p	C_m
VII: X = Cl	138,26	48,24	4,9	6,0	146,0	144,7	127,3
VIII: X = Br	139,66	49,39	7,3	7,2	147,7	144,9	127,3

$$\Delta C_{23} = C_{23} [\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2 \cdot \text{py})_2] - C_{23} [\text{C}_5\text{H}_6]$$

$$\Delta C_5 : \text{analog } \Delta C_{23}$$

^{11}B -NMR-Untersuchungen

Die magnetische Abschirmung des ^{11}B -Kerns wird weitgehend durch drei Faktoren, δ_σ , δ_π und δ_N bestimmt [8]. Im Vergleich von Cyclopentadienylboranen mit analogen Phenyl- und Vinylboranen ist der Beitrag δ_σ in erster Näherung vernachlässigbar, da das Boratom immer an ein sp^2 -C-Atom gebunden ist. Außerdem sind Nachbargruppen-Anisotropie-Effekte δ_N als nicht groß bzw. konstant zu betrachten [23]. Als be-

stimmende Komponenten für die Größe der Verschiebung bleibt nur noch δ_π , das heißt, ein Vergleich der ^{11}B -NMR-Werte dieser drei π -Systeme liefert eine Aussage über die Fähigkeit, π -Elektronen in das p_z -Orbital des Boratoms zur Rückbindung zur Verfügung zu stellen. In Tabelle 5 sind die Verschiebungswerte von Cyclopentadienyl-, Phenyl- und Vinylboranen gegenübergestellt. Verstärkte Abschirmung der bisborylierten Cyclopentadiene, relativ zu den Phenyl- und Vinylboranen, ist durch positive, verminderte Abschirmung durch negative $\Delta\delta$ -Werte angegeben. Aus den $\Delta\delta$ -Werten ist zu ersehen, daß die Cyclopentadienylgruppe das Boratom besser abschirmt als die Phenyl- und Vinylgruppe. Lediglich die Dimethylamin- und Fluorverbindungen V und VI fallen etwas aus der Reihe.

Durch die Komplexierung der bisborylierten Cyclopentadiene mit Pyridin erfahren die Boratome eine drastische Abschirmung; folglich sind die ^{11}B -Resonanzen zu höheren Feldstärken verschoben. Diese Hochfeldverschiebung kommt in den $\Delta\delta$ ^{11}B -Werten besonders deutlich zum Ausdruck (Tabelle 6).

IR-Untersuchungen

Nach den von Fritz [24] beschriebenen Kriterien für h^1 - und h^5 -gebundene Cp-Derivate konnten durch Anzahl und Lage der C-H- und C=C-Valenz- und Deformationsschwingungen eindeutig Dien-Strukturen mit h^1 -gebundenen Borylgruppen nachgewiesen werden. Dabei ist von besonderem Interesse, daß die Absorptionsbande der asymmetrischen C=C-Valenzschwingung mit zunehmender Lewis-Acidität der Boryl-

Tabelle 5: ^{11}B -Verschiebungen von Diborylcyclopentadienen, Vinyl- und Phenylboranen in CCl_4

X	$\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2)_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{BX}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BX}_2$	$\Delta\delta_{\text{Vinyl}}$	$\Delta\delta_{\text{Phenyl}}$
I: X=Cl	+50,8	+52,1	+54,5	+1,3	+3,7
II: X=Br	+51,7	+55,2	+56,1	+3,5	+4,4
III: X=J	+36,8	-	+44,6	-	+7,8
IV: X=CH ₃	+70,4	+74,5	-	+4,1	-
V: X=N(CH ₃) ₂	+31,6	+30,2	+32,5	-1,4	+0,9
VI: X=F	+23,3 ^{a)}	+22,6 ^{b)}	+23,8 ^{c)}	-0,7	+0,5

a) $J_{\text{B-F}} = 70 \pm 5$ Hz; $^4J_{\text{H}_2\text{C-C-BF}} = 0,7$ Hz; b) $J_{\text{B-F}} = 60$ Hz; c) $J_{\text{B-F}} = 58$ Hz

$$\Delta\delta_{\text{Phenyl}} = \delta_{\text{C}_6\text{H}_5\text{BX}_2} - \delta_{\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2)_2}$$

$$\Delta\delta_{\text{Vinyl}} = \delta_{\text{C}_2\text{H}_3\text{BX}_2} - \delta_{\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2)_2}$$

Tabelle 6: ^{11}B - Verschiebungen der Pyridin-Addukte in H_3CCN

	$\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5)_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{BX}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\Delta\delta$
VII: X = Cl	+6,8	+8,7	44,0
VIII: X = Br	+2,0	+5,7	49,7

$$\Delta\delta = \delta[\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2)_2] - \delta[\text{C}_5\text{H}_4(\text{BX}_2 \cdot \text{py})_2]$$

gruppen nach kleineren Wellenzahlen in den Bereich geringerer Energie verschoben wird. Je nach Art der Borsubstituenten beobachtet man im Vergleich zum Cyclopentadien (1595 cm^{-1}) [24] eine Verschiebung der C=C-Valenzschwingung um $10\text{-}60 \text{ cm}^{-1}$ in den Bereich geringerer Energie. Daraus kann auf eine Abnahme der C=C-Bindungsordnung und auf eine damit verbundene Stärkung der B-C-Bindung geschlossen werden. In Tabelle 7 sind die wichtigsten IR-Schwingungen der Diborylcyclopentadiene I-III, V und VI wiedergegeben.

Tabelle 7: Zuordnung der IR-Schwingungen der Diborylcyclopentadiene I-III, V und VI, in Substanz vermessen, wenn nicht anders angegeben.

Schwingung	$\text{C}_5\text{H}_4(\text{BR}_2)_2$	R:	$-\text{BF}_2$	$-\text{BCl}_2$	$-\text{BBr}_2$	$-\text{BJ}_2$	$-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$
			VI	I	II	III	V
=C-H - Val.			3090w, 3065w	3095w 3075w	a) a)	a) a)	- -
C=C - Val. asym.			1585vs	1555s	1545s	1535s	1585s
C=C - Val. sym.			1535s	1500w	1490w	-	-
C-H - Def.			1150s	1145vs	1145vs	1145vs	1130vs
C-H - Def.			810vs	805w	805vs	-	825s
B-C - Val.			1345s, br.	1230s	1225s	a)	675m
B-X - Val.			1360s, br.	965sh 955s	- 805vs	a) a)	1510vs 1390vs
B-X - Def.			565w	a)	a)	a)	-

a) CH_2Cl_2 -Lösungen in NaCl-Küvetten

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 -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 niedere 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 an dem 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 Molekülonen 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.

1.4-Bis(dichlorboryl)cyclopentadien I: Nach Einfüllen von 10.5 g (12.2 ml) [50 mmol] Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien [6] in ein Bombenrohr werden an-

schließend unter Luftausschluß 14.5 g [120 mmol] Bortrichlorid einkondensiert. Das zugeschmolzene Bombenrohr wird ca. 7 Stunden lang auf 70-80°C erhitzt. Die Verbindung I wird durch Destillation über eine 10 cm Vigreux-Kolonnen als farblosere Feststoff isoliert. Durch zweimalige Umkristallisation aus je 15 ml n-Pentan erhält man I in Form farblosere, äußerst luftempfindlicher Nadeln. Kp. 66°C/0.5 torr; Fp. 49-50°C; Ausb. 6.7 g [58 % Th. (bezogen auf Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien)].

$C_5H_4B_2Cl_4$ (227.47) ber. Cl 62.34; gef. Cl 61.5 (wegen der enormen Luftempfindlichkeit wurde auf eine C,H-Analyse verzichtet).

1H -NMR: in CCl_4 , TMS int. 7,64(t,2), 3,63 (t,2) ppm; $^4J_{25} = ^4J_{35} = 1,7$ Hz.
MS: m/e 228 (M^+ , 3), 190 ($M^+ - HCl$, 3), 153 ($M^+ - BCl_2$, 2), 110 ($C_5H_4BCl^+$, 100), 81 (BCl_2^+ , 29), 71 (C_5B^+ , 15), 36 (HCl^+ , 46). Vom Molpeak und seinen Fragmenten wurden nur die Massen mit der größten Isotopenhäufigkeit angegeben.

1,4-Bis(dibromboryl)cyclopentadien II: Zu einer Lösung von 10.5 g (4.0 ml) [42 mmol] Bortribromid in 15 ml n-Pentan werden 4.2 g (4.9 ml) [20 mmol] Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien [6] in 15 ml n-Pentan langsam bei -30°C getropft. Nach einer Stunde Rühren fällt beim Abkühlen ein gelb-brauner Niederschlag aus. Der abgetrennte Niederschlag wird aus einem Gemisch von 20 ml Pentan/10 ml Dichlormethan umkristallisiert. Dabei erhält man Verbindung III in Form leicht gelber, glänzender Nadeln. Fp. 82-85°C/Zers.; Ausb. 4.2 g [52 % Th.].

$C_5H_4B_2Br_4$ (405.29) ber. Br 78.86; gef. Br 78.1.

1H -NMR: in CCl_4 , TMS int. 7,70 (t,2), 3,76 (t,2) ppm; $^4J_{25} = ^4J_{35} = 1,7$ Hz.
MS: m/e 406 (M^+ , 14), 325 ($M^+ - Br$, 46), 239 ($M^+ - 2Br$, 15), 171 (BBr_2^+ , 51), 154 ($C_5H_4BBr^+$, 100), 80, 82 (HBr^+ , 45).

1,4-Bis(dijodboryl)cyclopentadien III: Bei -10°C werden zu einer Lösung von 13.3 g [34 mmol] Bortrijodid in 30 ml n-Pentan 3.6 g (4.2 ml) [17 mmol] Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien [6] in 10 ml n-Pentan getropft und anschließend 1 Stunde bei 0°C gerührt. Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bleibt ein hellbrauner Feststoff zurück, der aus 20 ml Methylcyclohexan umkristallisiert wird. Verbindung III wird in Form dunkelroter, kurzer Nadeln erhalten. Fp. 123-125°C/Zers.; Ausb. 4.8 g [48 % Th.].

$C_5H_4B_2J_4$ (593,32); ber. J 85.56; gef. J 85.0.

1H -NMR: in CCl_4 , TMS int. 7,80 (t,2), 3,95 (t,2) ppm; $^4J_{25} = ^4J_{35} = 1,7$ Hz.
MS: m/e 594 (M^+ , 17), 467 ($M^+ - J$, 100), 392 (BJ_3^+ , 76), 340 ($M^+ - 2J$, 10), 265 (BJ_2^+ , 18), 254 (J_2^+ , 16), 138 (BJ^+ , 7), 128 (HJ^+ , 55), 64 ($C_5H_4^+$, 4), metastabiler Peak: $m^* 367$ (594 → 467).

1,4-Bis(dimethylboryl)cyclopentadien IV:

a) aus II: Zu 12.1 g [30 mmol] II in 80 ml n-Pentan wird langsam bei 0°C eine Lösung von 21.5 g [120 mmol] Tetramethylstannan in 20 ml n-Pentan getropft (exo-

therme Reaktion). Nach 1 Std. Rühren bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum (bis 30 torr) abgezogen. Bei der fraktionierten Destillation konnte Verbindung VI als farblose, pyrophore Flüssigkeit erhalten werden; nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält IV ca. 10 % Trimethylbromstannan. Auch durch Redestillation gelang es nicht, beide Produkte zu trennen. Rohausbeute: 4.9 g.

b) aus III: Unter analogen Bedingungen werden 17.8 g [30 mmol] III und 21.5 g [120 mmol] Tetramethylstannan in jeweils 50 ml n-Pentan gelöst und zusammengegeben. Der größte Teil des gebildeten Trimethyljodstannans wird durch Abkühlen auf -30°C auskristallisiert. Nach Abtrennen der Niederschlags und Abziehen des Lösungsmittels wird Verbindung IV durch fraktionierte Destillation isoliert; nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält IV ca. 20 % Trimethyljodstannan. Die destillative Trennung der beiden Produkte war nicht möglich. Rohausbeute: 4.5 g.

$^1\text{H-NMR}$: in CCl_4 , TMS int. 7,45 (t,2), 3,45 (t,2) ppm.

1,4-Bis(bis(dimethylamino)boryl)cyclopentadien V: Zu einer Lösung von 4.6 g (6.8 ml) [102.0 mmol] Dimethylamin in 30 ml Pentan werden 2.9 g [12.7 mmol] I in 30 ml Pentan unter Rühren zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei RT wird das ausgefallene Salz abgetrennt. Durch frakt. Destillation erhält man V als farblose, viskose Flüssigkeit. Kp. $109^\circ\text{C}/0.2$ torr; Ausb. 1.6 g [48 % Th.].

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_4$ (262.01); ber. C 59.59, H 10.78, N 21.38, B 8.25; gef. C 59.16, H 10.93, N 21.96, B 8.2.

$^1\text{H-NMR}$: in CCl_4 , TMS int. 6,37 (m,2), 2,93 (m,2), 2,60 (m,24) ppm; $^4\text{J}_{25} = 1,7$ Hz. MS: m/e 262 (M^+ , 2), 217 ($\text{M}^+ - \text{NMe}_2$, 3), 99 ($\text{B} - \text{NMe}_2^+$, 45), 56 (BNMe_2^+ , 30), 44 (NMe_2^+ , 100).

1,4-Bis(difluorboryl)cyclopentadien VI: Zu einer Lösung von 7.98 g [19.7 mmol] II in 40 ml n-Pentan wird bei -20°C eine Lösung von 3.50 g (1.27 ml) [26.5 mmol] Arsentrifluorid in 40 ml n-Pentan getropft (exotherme Reaktion). Nach 1 Std. Rühren bei 0°C wird die Lösung auf -70°C abgekühlt und das auskristallisierte AsBr_3 abgetrennt. Nach dem Abziehen aller flüchtigen Produkte bleibt VI in Form eines gelben Öles zurück, das bei der Vakuumdestillation zu einer schwarzen Masse polymerisierte. Die Kühlfalle enthielt nur BF_3 .

$^1\text{H-NMR}$: in CCl_4 , TMS int. 7,50 (m,2), 3,36 (m,2), ppm; $^4\text{J}_{25} = 1,7$ Hz;

$^3\text{J}_{\text{F-H5}} = 0,7$ Hz; $\text{J}_{\text{B-F}} = 70$ Hz; $^{11}\text{B-NMR}$: $-23,2$ ppm (breites Signal mit geringer Feinstruktur); $^{19}\text{F-NMR}$: $+24,1$ ppm (CFCl_3 ext.).

1,4-Bis(dichlorboryl)cyclopentadien(I) aus II und AlCl_3 : Zu einer Suspension von 0.27 g [20 mmol] AlCl_3 in 3 ml CDCl_3 wird bei 0°C eine Lösung von 1.21 g [3.0 mmol] II in 2 ml CDCl_3 gegeben. Die anfangs rotbraune Lösung färbt sich tief violett. Verb. I konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden.

Pyridinaddukt VII: Bei 0°C werden 1.6 g (1.6 ml) Pyridin in 15 ml n-Pentan zu einer Lösung von 2.3 g [10 mmol] I in 15 ml n-Pentan getropft. Der weiße Niederschlag wird abgetrennt und zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen. Verbindung VII kristallisiert aus 10 ml Dichlormethan in Form farbloser Nadeln. Fp. ab 120°C Zers.; Ausb. 6.5 g [83 % Th.].

$C_{15}H_{14}B_2Cl_4N_2$ (386.76); ber. C 46.48, H 3.64, N 7.24, Cl 36.67; gef. C 41.64, H 3.60, N 7.01, Cl 35.8.

1H -NMR: in CH_2Cl_2 6,51 (t,2), 3,13 (t,2), 9,08 bis 7,33 (m,10) ppm; $^4J_{25} = 1,7$ Hz.
MS: m/e 228 (M^+-2py , 2) 192 ($C_5H_3B_2Cl_3^+$, 1), 146 ($C_5H_3BCl_2^+$, 1), 110 ($C_5H_4BCl^+$, 54), 81 (BCl_2^+ , 18), 79 (py^+ , 100).

Pyridinaddukt VIII: Die Lösungen von 0.58 g (0.58 ml) [7.4 mmol] Pyridin und 1.50 g [3.7 mmol] II in je 15 ml Pentan werden bei -10°C zusammengegeben. Der gelbliche Feststoff wird abgetrennt und dreimal mit 10 ml Pentan nachgewaschen. VIII konnte nicht umkristallisiert werden, da in Lösung teilweise Zersetzung eintrat. An der Luft zersetzt sich VIII innerhalb von Sekunden zu einem schwarzen Feststoff.

$C_{15}H_{14}B_2Br_4N_2$ (563,34); ber. Br 56.74; gef. Br 57.51.

1H -NMR: in CH_2Cl_2 6,58 (t,2), 3,42 (t,2), 9,25 bis 7,55 (m, 10) ppm; $^4J_{25} = 1,7$ Hz.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) P. Jutzi und A. Seufert, J.Organometal.Chem. 169 (1979) 327
- 2) P. Jutzi und A. Seufert, Angew.Chem. 88 (1976), 333.
- 3) H. Grundke und P.J. Paetzold, Chem.Ber. 104 (1971), 1136.
- 4) Dissertation A. Seufert, Universität Würzburg 1978.
- 5) P.J. Paetzold und B. Boeke, Chem.Ber. 109 (1976), 1028.
- 6) Yu.A. Ustynynk, A.V. Kisin, J.M. Pribytkova, A.A. Zenkin und N.D. Antonova, J.Organometal.Chem. 42 (1972), 47.
- 7) N.M. Serjeyev, Progr.Nucl.Magn.Res.Spectr., Vol. 9, Part. 2, Pergamon Press 1973.
- 8) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem.Ber. 99 (1966), 1049.
- 9) Th. Renk, Dissertation Universität Würzburg 1975.
- 10) W. Ruf, Th. Renk und W. Siebert, Z.Naturforsch. 31B (1976), 1028.
- 11) L.W. Hall; J.D. Odom und P.D. Ellis, J.Amer.Chem.Soc. 97 (1975), 4527.
- 12) Yu.A. Ustynuk, Yu.N. Luzikov, D.J.Mstislavsky, A.A. Azizov und J.B. Pribytkova, J.Organometal.Chem. 96 (1975), 335.
- 13) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J.Organometal.Chem. 12 (1968), 23.
- 14) C.D. Good und D.M. Ritter, J.Amer.Chem.Soc. 84 (1962), 1162.
- 15) J.D. Odom, L.W. Hall, S. Riethmiller und J.R. Durig, Inorg.Chem. 13 (1974), 170.

- 16) J.R. Durig, R.O. Carter und J.D. Odom, *Inorg.Chem.* 13 (1974), 701.
- 17) A.K. Holliday, W. Reade, W.R. Seddon und J.A. Steer, *J.Organometal.Chem.* 67 (1974), 1.
- 18) M.F. Lappert in E.L. Muetterties "The Chemistry of Boron and its Compounds", John Wiley and Sons Inc., New York, London, Sydney 1967.
- 19) G.E. Maciel, *J.Phys.Chem.* 69 (1965), 1947.
- 20) G.E. Maciel und J.J. Natterstad, *J.Chem.Phys.* 42 (1965) 2427
- 21) G.B. Savitsky, P.D. Ellis, K.Namikawa und G.E. Maciel, *J.Chem.Phys.* 49 (1968), 2395.
- 22) G.E. Maciel, P.D. Ellis, J.J. Natterstad und G.B. Savitsky, *J.Magn.Res.* 1 (1969), 589.
- 23) J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth; *Z.Naturforsch.* 28B (1973), 416.
- 24) H.P. Fritz, *Adv.Organometal.Chem.* 1 (1964) 240.