

Die Reaktion von (Butadien)zirconocen mit Iminoboran

The Reaction of (Butadiene)zirconocene with Iminoborane

Holger Braunschweig, Ian Manners und Peter Paetzold*

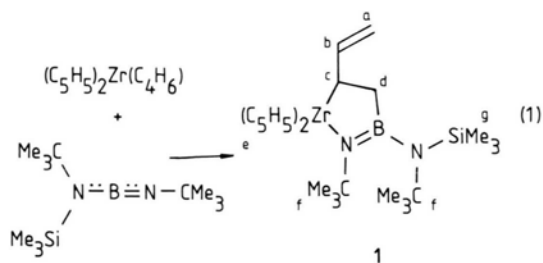
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Templergraben 55, D-5100 Aachen

Z. Naturforsch. **45b**, 1453–1454 (1990); eingegangen am 9. März 1990

Butadiene(zirconocene), Iminoborane, Azoniaboratazirconacyclopentene

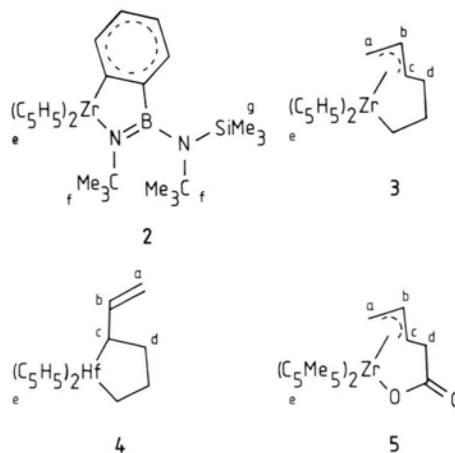
The azoniaboratacyclopentene $[-N(tBu)=B\{N(tBu)SiMe_3\}-CH_2-CH(C_2H_5)-ZrCp_2-]$ (**1**) is formed from the iminoborane $Me_3Si(tBu)N=C=NMe_3$ and (butadiene)zirconocene $Cp_2Zr(C_4H_6)$.

Bei der Umsetzung des Aminoiminoborans $Me_3Si(Me_3C)N=C=NMe_3$ [1] mit (Butadien)zirconocen [2] erhielten wir nach Gl. (1) das Azoniaboratazirconacyclopenten **1** als gelben Feststoff in 27-proz. Ausbeute.



Da es uns nicht gelang, Einkristalle zu züchten, waren wir zur Aufklärung der Konstitution auf die Interpretation vor allem der ^{13}C -NMR-Daten angewiesen. Für die Zuordnung der Signale der Cyclopentadienyl- (e), der *tert*-Butyl- (f) und der Silylgruppen (g) war das strukturell gut charakterisierte Benzoazaborazirconacyclopenten **2** hilfreich [3]. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Signale (Tab. I) nehmen wir an, daß auch in **1** die um das N-Atom planar konfigurierte exocyclische Aminogruppe senkrecht zur Bindungsebene um das pla-

nar konfigurierte Bor-Atom steht und sich aus sterischen Gründen nicht um die BN-Achse drehen kann; wie bei **2** geht dadurch die Äquivalenz der beiden Cp-Gruppen verloren. Der doppelte Satz an NMR-Signalen für **1** ergibt sich dann aus einer Isomerie bezüglich der *syn/anti*-Stellung von Me_3Si - und $CH_2=CH$ -Gruppe. Den 1H -NMR-Daten läßt sich ein Isomerenverhältnis von etwa 3:2 entnehmen.



(Butadien)zirconocen geht mit Ethylen in das (Hexendiyl)zirconocen (**3**) mit einem σ, η^3 -Allylzirconium-Fragment über, vermutlich über ein Zwischenprodukt mit einer mit **1** verwandten Zirconacyclopentan-Konstitution [4]. Setzt man Ethylen mit (Butadien)hafnocen um, so kann man das Hafnacyclopentan **4** NMR-spektroskopisch nachweisen, bevor es in das zu **3** analoge (1-3:6- η -Hexendiyl)hafnocen übergeht [4]. Alkine wie 2-Butin reagieren mit (Isopren)zirconocen ebenfalls zu einem (1-3:6- η -Hexadiendiyl)zirconocen [5], doch sind NMR-Daten nicht bekannt. Auch Heterocumulene ergeben ein entsprechendes Produkt wie z. B. das Produkt **5** aus CO_2 und $(C_5Me_5)_2Zr(C_4H_6)$ [6]. – Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Signale a bis d der vom Butadien stammenden C-Atome zeigt, daß **1** im Bereich dieser Atome die Konstitution von **4** und nicht die von **3** oder **5** hat.

Experimenteller Teil

[1-*tert*-Butyl-2-{*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino}-5-bis(η^3 -cyclopentadienyl)-4-ethenyl-1-azonia-2-borata-5-zircona-1-cyclopenten] (**1**)

Zu 1,00 g (3,63 mmol) (Butadien)zirconocen [2] in 10 ml Toluol gibt man bei R.T. 0,90 g (3,98

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Paetzold.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932-0776/90/1000-1453/\$ 01.00/0



Tab. I. ^{13}C -NMR-Verschiebung der Fünfringverbindungen 1–5 (in ppm; in Klammern J_{CH} in Hz bzw. die Zahl der entsprechenden Multipletts).

1	2	3	4	5	
a	98,1/98,4 (157)	/	36,0 (145/9)	107,1 (157)	45,5 (148)
b	150,3/150,8 (146)	/	120,1 (144)	151,6 (151)	128,5 (142)
c	64,2/65,3 (129)	/	116,2 (144)	41,6 (126)	104,1 (154)
d	11,2/13,7 breit	/	49,9 (124)	43,2 (122)	39,6 (127)
e	{ 109,8/ 110,1/110,2 (164)	111,7 (2d) 112,6 (2d)	104,7 (172) 105,0 (172)	109,0 (173)	116,5 (2s) 116,9 (2s)
f	{ 33,8/33,9/ (4q) 34,1/34,2 53,2/53,4/ (3s) 55,2	33,3 (2q) 33,4 (2q) 53,5 (2s) 55,9 (2s)	/	/	/
g	5,6/6,1 (2q)	5,2 (q)	/	/	/

mmol) *tert*-Butylimino[*tert*-butyl(trimethylsilyl)-amino]boran [1] in 5 ml Toluol. Nach 3 d Rühren bei R.T. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der gelbe Rückstand mit 20 ml Hexan versetzt. Nach 20 min Rühren wird filtriert. Aus dem klaren gelben Filtrat fällt bei -80°C ein Feststoff aus, der noch zweimal aus Hexan umgefällt wird. Ausbeute 0,50 g (27%). Alle Reaktionsschritte werden unter Argon durchgeführt. – NMR-Spektren: Bruker WH 270, in C_6D_6 . – $\delta(^1\text{H}) = 0,24$ und $0,33$ (2s im Verhältnis 3:2, 9H, SiMe_3), $0,90$ (breit, 2H, BCH_2), $1,26$, $1,34$, $1,36$ und $1,38$ (4s im Ver-

hältnis 2:3:2:3, 18H, 2 *t*Bu), $3,14$ (mc, 1H, ZrCH), $4,76$ (mc, 2H, $\text{CH}_2(\text{Vinyl})$), $5,62$, $5,68$ und $5,76$ (3s im Verhältnis 3:4:3, 10H, 2 Cp; das Signal bei $5,68$ repräsentiert in zufälliger Entartung beide Cp-Gruppen des in geringerer Menge vorliegenden Isomeren), $6,35$ (mc, 1H, $\text{CH}(\text{Vinyl})$); das 3:2-Aufspaltungsmuster bleibt bis 90°C erhalten, und oberhalb von 90°C zersetzt sich **1**. – $\delta(^{11}\text{B}) = 27,3$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{BN}_2\text{SiZr}$ (501,75)

Ber. C 59,84 H 8,64 N 5,58,
Gef. C 59,38 H 8,40 N 5,11.

- [1] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid und R. Boese, Chem. Ber. **118**, 3205 (1985).
 [2] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasura, K. Lee und A. Nakamura, Organomet. **1**, 388 (1982).
 [3] B. Heßner, I. Manners und P. Paetzold, Chem. Ber. **120**, 1065 (1987).
 [4] G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood und W. E. Hunter, Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1974.
 [5] Y. Kai, H. Yasuda und A. Nakamura, Chem. Lett. **1982**, 1979.
 [6] H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuoka, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa und N. Kasai, Organomet. **8**, 1139 (1989).