

## Das 1,2-Azaboroliny-Anion als Komplexligand – Synthese und Untersuchung von ( $\eta$ -1,2-Azaboroliny)eisen-Komplexen

Joachim Schulze, Roland Boese und Günter Schmid\*

Fachbereich Chemie der Universität Essen – GHS,  
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 31. Oktober 1979

1-*tert*-Butyl-3-methyl-2-phenyl- $\Delta^3$ -1,2-azaborolin (**1**) reagiert mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zu dem neuartigen Azaboroliny-Komplex Di- $\mu$ -carbonyl-bis[(1-*tert*-butyl-3-methyl-2-phenyl- $\eta$ -1,2-azaboroliny)carbonyleisen](*Fe–Fe*) (**2**), in welchem der Azaborolinyring im Sinne des isoelektronischen Cyclopentadieny-Anions als  $6\pi$ -Elektronendonator fungiert. **2** existiert in Form des *cis*- (**2a**) und *trans*-Isomeren (**2b**). Die *Fe–Fe*-Bindung kann durch Iod oxidativ unter Bildung von (Ring) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$  (**3**) gespalten werden. Reduktive Spaltung mit Kalium führt zum [(Ring) $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ]K, das mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  zu (Ring) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{–Si}(\text{CH}_3)_3$  (**4**) reagiert. Die IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{11}\text{B}$ -NMR- und Massenspektren der Verbindungen werden diskutiert. Die Molekülstrukturen von **2a** und **3** wurden mittels Einkristall-Röntgenbeugungsmethoden bestimmt.

### The 1,2-Azaboroliny Anion as Complex Ligand – Preparation and Investigation of ( $\eta$ -1,2-Azaboroliny)iron Complexes

1-*tert*-Butyl-3-methyl-2-phenyl- $\Delta^3$ -1,2-azaboroline (**1**) reacts with  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  to form the novel azaboroliny complex di- $\mu$ -carbonyl-bis[(1-*tert*-butyl-3-methyl-2-phenyl- $\eta$ -1,2-azaboroliny)carbonyliron](*Fe–Fe*) (**2**), where the azaboroliny ring serves as  $6\pi$ -electron donor in a sense of the isoelectronic cyclopentadieny anion. **2** exists as *cis*- (**2a**) and as *trans* isomer (**2b**). The *Fe–Fe* bond can be cleaved oxidatively by iodine forming (ring) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$  (**3**). Reductive cleavage with potassium leads to [(ring) $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ]K which reacts with  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  to give (ring)- $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{–Si}(\text{CH}_3)_3$  (**4**). The IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{11}\text{B}$  NMR, and mass spectra of the compounds are discussed. The molecular structures of **2a** and **3** have been determined by single-crystal X-ray diffraction methods.

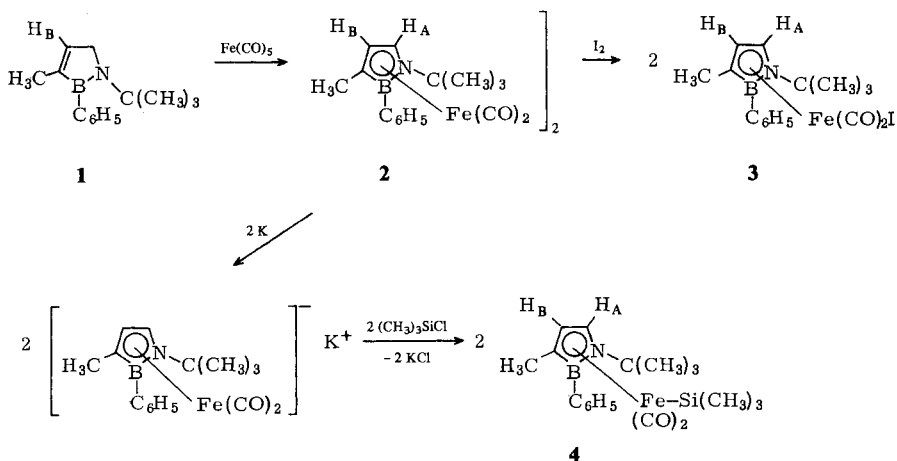
Obleich der isostere Ersatz von  $\text{C}=\text{C}$ - durch BN-Einheiten als Formalismus zu betrachten ist, sind entsprechende Isosterenpaare in ihren physikalischen Eigenschaften häufig erstaunlich ähnlich, wie insbesondere am Beispiel Benzol/Borazin zu sehen ist. Dagegen unterscheiden sich die chemischen Eigenschaften solcher Verbindungen meist gravierend, was in erster Linie auf den Elektronegativitätsunterschied zwischen Bor und Stickstoff zurückgeführt wird. Ein besonders auffälliges Merkmal ist die Fähigkeit von cyclischen und acyclischen Aminoboranen, wie ihre isoelektronischen Kohlenstoffverbindungen als Komplexliganden zu fungieren<sup>1–5</sup>.

1,2-Azaboroline leiten sich vom Cyclopentadien durch den Ersatz einer  $\text{C}=\text{C}$ - durch eine BN-Einheit ab. Kürzlich konnten wir über die Synthese des ersten Vertreters dieser Verbindungsklasse, das 1-*tert*-Butyl-3-methyl-2-phenyl- $\Delta^3$ -1,2-azaborolin (**1**), berichten<sup>5</sup>. Wie Cyclopentadien läßt sich **1** in Form seines Anions als  $6\pi$ -

Elektronendonator in Metallkomplexen verwenden. Nachfolgend berichten wir über die chemischen und strukturellen Eigenschaften von Di- $\mu$ -carbonyl-bis[(1-*tert*-butyl-3-methyl-2-phenyl- $\eta$ -1,2-azaborolinyl)carbonylisen](Fe-Fe) (**2**) und einiger Derivate.

### Chemische Untersuchungen

In Analogie zu Cyclopentadien reagiert **1** mit überschüssigem Fe(CO)<sub>5</sub> in 56proz. Ausbeute zu dem Zweikernkomplex **2**<sup>5)</sup>. Dieser fällt in Form eines *cis/trans*-Isomerengemisches an. Kristallisiert man das Rohprodukt aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -20° C um, so erhält man die *cis*-Form **2a** in Form rotbrauner Kristalle. Das *trans*-Produkt **2b** wird mit ähnlicher Farbe aus Toluol isoliert. Die Unterscheidung beider Formen gelingt durch die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Überraschend ist die thermische Umwandlung vom *trans*- in das *cis*-Isomere im festen Zustand. Ein KBr-Preßling von **2b** zeigt nach 1stdg. Erhitzen auf 95° C nur noch die  $\nu$ (CO)-Banden von **2a**.



Wie das bekannte [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>6-8)</sup> läßt sich auch **2** mit Halogenen unter Spaltung der Fe-Fe-Bindung oxidieren; mit Iod bildet sich **3**. Versuche, durch Thermolyse von **3** den ferrocen-analogen Sandwich-Komplex darzustellen, scheiterten. Man beobachtet lediglich Disproportionierung in FeI<sub>2</sub> und **2**.

Die reduktive Spaltung der Fe-Fe-Bindung gelingt mit Kalium in siedendem Dioxan. Der Nachweis des stark luftempfindlichen Alkali-Salzes erfolgt durch sofortige Umsetzung der Lösung mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl zu **4**.

### Spektroskopische Untersuchungen

In Tab. 1 sind die  $\nu$ (CO)-Banden der Verbindungen **2a**, **2b**, **3** und **4** zusammengestellt.

Bei **2a** und **2b** kann die Existenz von terminalen und brückenständigen CO-Gruppen erkannt werden, während die Derivate **3** und **4** als einkernige Komplexe nur endständige CO-Liganden besitzen. Es fällt eine langwellige Verschiebung der CO-Banden bei **4** gegenüber **3** auf. Dieser Befund läßt sich zwanglos auf die Positivierung des Eisens

durch das Iodatombin in **3** zurückführen, die zu einer Schwächung der Fe=C-Doppelbindung bzw. zu einer Verstärkung der C≡O-Dreifachbindung führt. Entsprechendes gilt für den Vergleich von **3** mit **2a** und **2b**.

Tab. 1. IR-Daten der dargestellten Verbindungen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich ( $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	$\nu(\text{CO})^{\text{a}}$
<b>2a</b> (KBr)	1950 (sst), 1918 (st), 1888 (sschw), 1785 (schw), 1765 (sst)
<b>2b</b> (KBr)	1980 (Sch), 1970 (Sch), 1965 (sst), 1932 (m), 1785 (schw), 1755 (sst)
<b>3</b> (Petrolether)	2038 (sst), 1990 (sst)
<b>4</b> (Petrolether)	1980 (sst), 1925 (sst)

<sup>a</sup>) schw = schwach; sschw = sehr schwach; st = stark; sst = sehr stark; m = mittel; Sch = Schulter.

Im Massenspektrum von **2** (20° C, 70 eV) wird der Molekülpeak nicht beobachtet. Vielmehr tritt als massereichstes Fragment das Ion der monomeren Einheit (Ring)Fe(CO)<sub>2</sub><sup>+</sup> bei  $m/e = 324$  (rel. Int. 34.9%) auf. Signifikante Bruchstücke sind ferner (Ring)Fe(CO)<sup>+</sup> (296; 71), (Ring)Fe<sup>+</sup> (268; 100), Ring<sup>+</sup> (212; 100) und Fe<sup>+</sup> (56; 22.6).

Beginnend mit dem Molekülpeak bei  $m/e = 451$  (2.2%) wird der Komplex **3** durch schrittweise CO- und I-Abspaltung zu (Ring)Fe(CO)I<sup>+</sup> (423; 18.7), (Ring)FeI<sup>+</sup> (395; 66.6) und schließlich wie bei **2** zu (Ring)Fe<sup>+</sup> (268; 1.3) und Ring<sup>+</sup> (212; 98.1) bzw. Fe<sup>+</sup> (56; 23) fragmentiert.

Tab. 2 enthält die <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten der Verbindungen **1–4**

Tab. 2. <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten der Verbindungen **1–4** bei  $\approx 30^\circ\text{C}$  (rel. Intensitäten in Klammern, br. = breit)

Verbindung	$\delta^1\text{H}$						$\delta^{11}\text{B}$
	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> /H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
<b>1</b> <sup>a</sup> )	1.20 (9) s	1.61 (3) m	3.84 (2) m	6.55 (1) m	7.22 (5) br. s		41 ± 1
<b>2a</b> <sup>b</sup> )	1.33 (9) s	1.90 (3) s	5.45 (1) d $J = 1.4\text{ Hz}$	4.91 (1) br. s	7.31 (3) m, 7.68 (2) m		22 ± 2
<b>2b</b> <sup>b</sup> )	1.43 (9) s	1.80 (3) s	5.69 (1) d $J = 1.4\text{ Hz}$	4.61 (1) br. s	7.31 (3) m, 7.68 (2) m		22 ± 1
<b>3</b> <sup>a</sup> )	1.29 (9) s	1.41 (3) s	6.90 (1) br. s	5.75 (1) br. s	7.38 (3) m, 7.75 (2) m		19.5 ± 1
<b>4</b> <sup>a</sup> )	1.22 (9) s	1.45 (3) s	5.45 (1) d $J = \approx 1.4\text{ Hz}$	4.80 (1) br. s	7.30 (3) m, 7.60 (2) m	0.09 (9) s	21.3 ± 1

<sup>a</sup>) Für <sup>1</sup>H in CDCl<sub>3</sub> geg. int. TMS, für <sup>11</sup>B in THF, ext. BF<sub>3</sub>-Etherat. – <sup>b</sup>) Für <sup>1</sup>H in [D<sub>8</sub>]THF, gegen THF-Signal bei 3.58, umgerechnet auf TMS, für <sup>11</sup>B in THF, ext. BF<sub>3</sub>-Etherat.

Beim Lösen von **2a** und **2b** in [D<sub>8</sub>]THF beobachtet man Gleichgewichtseinstellung zwischen *cis*- und *trans*-Isomerem, wobei die Umwandlung von **2b** nach **2a** wesentlich rascher erfolgt als der umgekehrte Vorgang. In Abb. 1 sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Beginnend mit der *cis*-Verbindung **2a** bei –60° C beobachtet man nur die Protonensignale des reinen Isomeren. Bei +30° C tre-

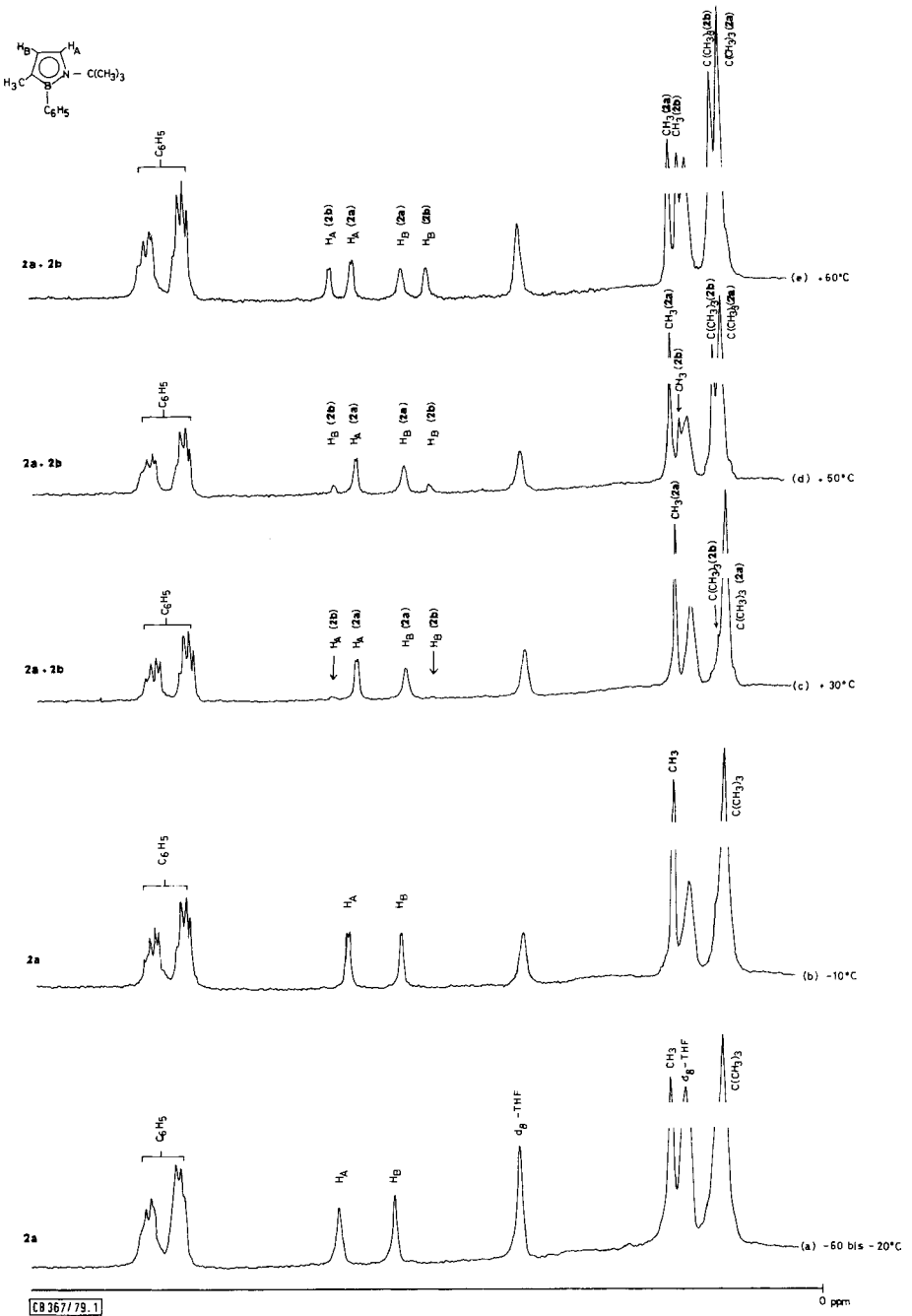


Abb. 1. Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 2a und 2b

ten die ersten schwachen Signale von **2b** auf, die bei +60°C von ähnlicher Intensität sind wie die von **2a**. Erstaunlicherweise verändern sich die Intensitäten bei Abkühlen auf Normaltemperatur nicht mehr, so daß kein temperaturabhängiges Gleichgewicht vorliegt. Löst man reines *trans*-Produkt in [D<sub>8</sub>]THF bei Raumtemperatur, so bildet sich so schnell **2a**, daß es nicht gelingt, das reine Spektrum von **2b** aufzunehmen. Dies ist nur in Toluol als Lösungsmittel möglich, aus dem **2b** auch präparativ isoliert wird. In [D<sub>8</sub>]Toluol kann der entsprechende Vorgang wie in Abb. 1 beobachtet werden. Bei Betrachtung der Signale der beiden Ringprotonen H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> kann eine weitere interessante Beobachtung gemacht werden.

Von -60 bis -20°C bleiben die Signale von **2a** völlig unverändert. Erst ab -10°C beobachtet man eine Aufspaltung des Signals von H<sub>A</sub>. Diese Aufspaltung ist auf Kopplung mit dem Proton H<sub>B</sub> zurückzuführen, wie durch ein Entkopplungsexperiment eindeutig gezeigt werden kann.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** bei 30°C ist die Aufspaltung des H<sub>A</sub>-Signals in ein Dublett ebenfalls zu erkennen, während bei **3** die Signale von H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> nur als breites Singulett erscheinen.

Die <sup>11</sup>B-NMR-Daten sind in Übereinstimmung mit den bisherigen Befunden bei Bor-Stickstoff- $\pi$ -Komplexen. Die Komplexbildung eines Aminoboransystems führt stets zu einer Hochfeldverschiebung der <sup>11</sup>B-Signale gegenüber dem freien Liganden. Da in allen vier Komplexen **2a**, **2b**, **3** und **4** gegenüber **1** nahezu dieselben Verschiebungen beobachtet werden, kann von vergleichbaren Verhältnissen in den Ring-Eisen-Bindungen ausgegangen werden.

### Röntgenstrukturuntersuchungen von *cis*-{Di- $\mu$ -carbonyl-bis[(1-*tert*-butyl-3-methyl-2-phenyl- $\eta$ -1,2-azaboroliny]carbonyl)eisen}(Fe-Fe)} (**2a**) und (1-*tert*-Butyl-3-methyl-2-phenyl- $\eta$ -1,2-azaboroliny)dicarbonyl-eiseniodid (**3**)

Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen, nach den im experimentellen Teil beschriebenen Methoden gewonnen, wurden in abgeschmolzenen Kapillaren aus Quarzglas zur Messung gebracht.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten sowie die Sammlung der Reflexdaten erfolgten mit Hilfe eines Syntex R 3-Vierkreisdiffraktometers. Die Gitterkonstanten wurden nach den Positionen von 13 (**2a**) bzw. 12 (**3**) zentrierten Reflexen verfeinert. Die Interferenzintensitäten der kristallographisch unabhängigen Reflexe ( $F_{\text{obs}} > 3.92 \times \sigma_F$ ) wurden mit einer scan-Breite von 1° (**2a**) bzw. 1.3° (**3**) nach der  $\omega$ -scan-Technik vermessen. Referenzreflexe zeigten keinen Intensitätsverlust im Verlauf der Messung. An den Reflexdaten von **3** wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen.

Die Strukturbestimmungen erfolgten mit dem XTL-Programmsystem auf einer NOVA 3/12, wobei die Lage der Schweratome durch direkte Methoden (MULTAN) ermittelt werden konnten. Die Atomlagen von B, N, O und C wurden durch mehrere folgende Fouriersynthesen gefunden. Nach vier Verfeinerungszyklen in der vollen Matrix der somit lokalisierten Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren konnten zusätzlich die Koordinaten der Wasserstoffatome der Methylgruppe und der *tert*-Butylgruppe durch eine Differenz-Fouriersynthese bestimmt werden. Die Atomlagen der Wasserstoffatome am Phenylring sowie die der Wasserstoffatome am B-N-Fünfring wurden mit einem Abstand von 96 pm berechnet und mit einem isotropen Temperaturfaktor von  $B = 3$  der Atomliste hinzugefügt. Drei abschließende Verfeinerungszyklen in der vollen Matrix, in denen die Koordinaten der Wasserstoffatome nicht freigegeben wurden, zeigten im letzten Zyklus nur noch Veränderungen, die kleiner als 1/10 der Standardabweichungen der jeweiligen Atom-

koordinaten waren. Die höchsten gefundenen Restelextronendichten befanden sich innerhalb eines Radius von 150 pm der Schweratome.

Tab. 3. Gitterkonstanten und Meßdaten der Verbindungen **2a** und **3**

Daten	<b>2a</b>	<b>3</b>
Raumgruppe	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Z	2	4
a (pm)	811 (2)	838.3 (5)
b (pm)	1025 (1)	1326.7 (6)
c (pm)	2552 (2)	1810.0 (14)
$\alpha$ (°)	115.92 (9)	110.78 (5)
$\beta$ (°)	99.27 (14)	103.44 (5)
$\gamma$ (°)	113.19 (13)	89.96 (4)
V ( $10^3 \cdot \text{pm}^3$ )	1.604 (4)	1.823 (2)
Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator		
$D_{\text{ber.}}$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1.33	1.64
Kristallgröße (mm)	$0.08 \times 0.2 \times 0.25$	$0.04 \times 0.06 \times 0.2$
scan-Geschwindigkeit ( $^{\circ} \cdot \text{s}^{-1}$ )	2 – 29.3	2 – 29.3
Peak/Untergrund	1:1	1:1
scan-Breite $\omega$ (°)	1.3	1.0
Meßbreite $\Theta$ (°)	25	25
Anzahl der unabhängigen Reflexe	5185	5874
Anzahl der beobachteten Reflexe	4772	3498
Absorptionskoeffizient $\mu$ (Mo- $K_{\alpha}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	9.6	25.7
$R_w$	0.032	0.075
R	0.031	0.059
Restelektronendichte ( $e \cdot \text{nm}^{-3}$ )	330	1020
$F_{000}$ (e)	676	888

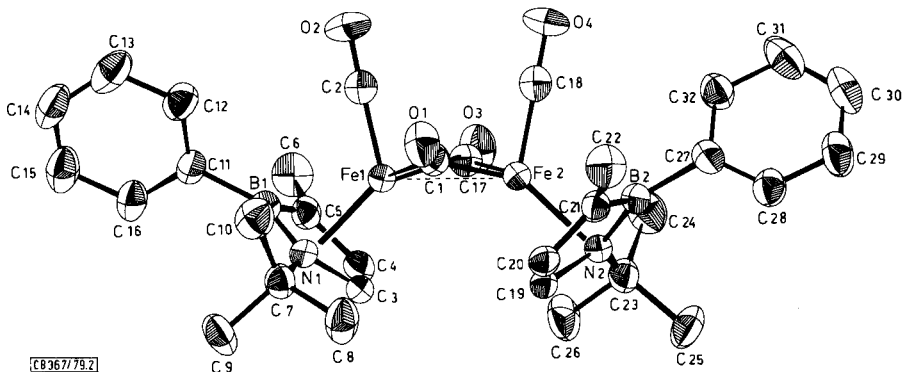


Abb. 2. Molekülstruktur von **2a**

In beiden Komplexen ist der Azaboroliny-Ring als pentahapto-Ligand gebunden. In **2a** erfolgt der Zusammenhalt der beiden Eisenatome über zwei CO-Brücken, die bereits durch das IR-Spektrum belegt wurden, sowie über eine Fe–Fe-Bindung, die mit 256.2 pm im erwarteten Bereich liegt (253.1(2) pm in  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ )<sup>9</sup>). Die Abstände der Fe-Atome zu den Ringatomen in **2a** sind gegenüber denjenigen in **3** signifikant län-

Tab. 4. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$  für **2a**. (Die Standardabweichungen in Klammern sind jeweils auf die letzte(n) Stelle(n) der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Fe 1	0.63569(6)	0.08971(6)	0.22656(2)	2.03(2)	1.86(2)	2.70(2)	1.00(2)	0.97(2)	0.94(2)
Fe 2	0.81941(6)	0.41029(5)	0.27353(2)	1.76(2)	1.83(2)	2.76(2)	0.81(1)	0.72(1)	0.96(2)
B 1	0.4122(5)	-0.1911(5)	0.1753(2)	2.46(15)	2.36(15)	2.99(17)	1.06(12)	1.20(13)	1.34(14)
B 2	0.9279(5)	0.6916(5)	0.3246(2)	2.57(15)	2.29(15)	3.24(17)	1.24(13)	1.14(13)	1.59(14)
N 1	0.3373(4)	-0.0587(3)	0.1585(1)	2.48(11)	2.10(11)	2.89(12)	1.16(9)	0.90(9)	1.00(10)
N 2	0.7779(4)	0.5988(3)	0.3417(1)	2.30(11)	2.10(11)	2.80(12)	1.04(9)	0.91(9)	0.92(10)
C 1	0.7193(5)	0.2165(4)	0.1886(2)	2.97(14)	2.67(15)	3.31(17)	1.21(12)	1.46(12)	1.49(13)
C 2	0.8174(5)	0.0418(5)	0.2194(2)	3.37(16)	2.63(16)	4.89(20)	1.52(13)	1.81(14)	1.83(15)
C 3	0.3499(5)	0.0286(4)	0.2142(2)	2.24(13)	2.00(13)	4.01(17)	1.08(11)	1.27(12)	1.12(12)
C 4	0.4269(5)	0.0262(4)	0.2659(2)	2.80(14)	2.82(14)	3.18(16)	1.10(12)	1.51(12)	1.09(13)
C 5	0.4780(5)	-0.0975(4)	0.2471(2)	2.97(14)	2.44(14)	3.48(16)	1.19(11)	1.55(12)	1.75(12)
C 6	0.5698(6)	-0.1306(5)	0.2915(2)	4.92(20)	4.11(19)	3.72(18)	1.99(16)	1.44(15)	2.56(16)
C 7	0.2162(5)	-0.1517(4)	0.0938(2)	3.02(14)	2.49(14)	3.22(16)	1.14(12)	0.36(12)	1.34(12)
C 8	0.1971(6)	-0.0074(5)	0.0963(2)	4.62(19)	3.49(18)	4.36(20)	1.93(15)	0.48(16)	1.90(16)
C 9	0.0136(5)	-0.2988(5)	0.0735(2)	3.06(16)	3.08(17)	4.67(21)	0.73(13)	-0.18(14)	1.73(16)
C 10	0.3066(6)	-0.2083(5)	0.0475(2)	4.99(20)	3.99(19)	2.85(17)	2.23(16)	1.06(15)	1.38(15)
C 11	0.3942(5)	-0.3655(4)	0.1298(2)	3.43(15)	2.42(14)	2.59(15)	1.57(12)	0.84(12)	1.21(12)
C 12	0.5145(5)	-0.3690(5)	0.0981(2)	3.99(17)	3.22(16)	3.70(18)	2.01(14)	1.76(14)	1.55(14)
C 13	0.4887(7)	-0.5483(6)	0.0615(2)	5.66(22)	4.57(21)	3.91(19)	3.69(19)	2.14(17)	1.73(17)
C 14	0.3415(7)	-0.6880(5)	0.0547(2)	6.25(24)	2.95(18)	3.93(20)	2.98(18)	0.81(18)	1.02(15)
C 15	0.2217(6)	-0.6695(5)	0.0852(2)	5.25(21)	2.74(17)	4.91(22)	1.75(16)	1.05(17)	2.07(16)
C 16	0.2484(6)	-0.5103(5)	0.1230(2)	4.19(18)	3.02(16)	4.05(18)	1.98(14)	1.77(14)	1.96(14)
C 17	0.8155(5)	0.2846(4)	0.3117(2)	2.84(14)	2.57(14)	3.09(18)	1.39(12)	0.86(13)	1.02(13)
C 18	1.0565(5)	0.4585(5)	0.2816(2)	3.09(17)	2.72(16)	4.91(21)	1.35(13)	1.40(14)	1.74(15)
C 19	0.6076(4)	0.4707(4)	0.2865(2)	2.00(12)	2.15(13)	3.31(16)	0.93(11)	0.57(11)	0.75(12)
C 20	0.6344(5)	0.4743(4)	0.2341(2)	2.51(13)	2.75(15)	3.09(16)	1.39(12)	0.26(11)	1.13(12)
C 21	0.8281(5)	0.5977(4)	0.2527(2)	2.89(14)	2.34(14)	3.02(18)	1.39(11)	0.87(11)	1.35(12)
C 22	0.9096(6)	0.6295(5)	0.2083(2)	5.14(20)	4.13(19)	4.03(20)	2.29(16)	1.77(16)	2.68(17)
C 23	0.7746(5)	0.6523(4)	0.4063(2)	3.45(15)	2.57(14)	3.41(16)	1.30(12)	1.76(13)	1.35(13)
C 24	0.9678(6)	0.7080(5)	0.4528(2)	5.00(20)	3.61(18)	3.07(17)	1.57(15)	1.31(14)	1.40(14)
C 25	0.7390(6)	0.7995(5)	0.4264(2)	5.66(22)	3.67(17)	5.02(21)	2.48(16)	3.36(18)	1.86(16)
C 26	0.6089(6)	0.5084(5)	0.4042(2)	5.11(20)	3.02(17)	4.44(20)	1.22(15)	2.56(17)	1.89(15)
C 27	1.1305(5)	0.8653(4)	0.3702(2)	2.75(14)	2.57(14)	2.89(15)	0.92(12)	1.16(12)	1.43(12)
C 28	1.1359(5)	1.0103(5)	0.3770(2)	3.39(16)	3.17(16)	4.08(18)	1.42(13)	1.43(14)	2.00(15)
C 29	1.3062(6)	1.1697(5)	0.4151(2)	5.31(22)	2.48(16)	4.86(22)	1.26(15)	2.31(18)	2.04(16)
C 30	1.4750(6)	1.1878(5)	0.4485(2)	3.80(18)	3.08(18)	3.40(18)	-0.28(14)	1.03(14)	1.05(14)
C 31	1.4754(5)	1.0488(6)	0.4393(2)	2.63(15)	4.67(21)	3.86(19)	0.75(14)	0.65(13)	2.01(16)
C 32	1.3047(5)	0.8885(5)	0.4019(2)	3.12(15)	2.92(16)	3.56(17)	1.14(13)	0.96(13)	1.38(14)
O 1	0.7160(4)	0.1925(3)	0.1390(1)	6.03(16)	3.56(13)	3.70(14)	1.67(11)	2.43(12)	1.74(11)
O 2	0.3938(5)	0.0128(4)	0.2161(2)	4.31(15)	5.88(18)	10.67(26)	3.90(14)	3.79(16)	3.83(18)
O 3	0.8845(5)	0.3079(4)	0.3614(2)	5.64(17)	3.82(15)	2.44(19)	1.87(13)	0.22(14)	1.74(14)
O 4	1.2111(4)	0.4869(4)	0.2846(2)	2.72(13)	5.89(18)	10.35(26)	2.57(12)	2.74(14)	3.36(18)

ger. Wir führen dies auf die erhöhte positive Ladung des Eisens in dem Iodokomplex **3** zurück, wodurch die Donorfähigkeiten des Rings stärker zum Tragen kommen. Andererseits führt eine Erhöhung der Oxidationsstufe des Metallatoms in Metallkomplexen bekanntlich zu einer Lockerung der M–C-Bindung. Bei Betrachtung der Fe–C-Abstände bei den terminal gebundenen CO-Gruppen in **2a** im Vergleich zu **3** wird dieser Trend bestätigt: Fe–C in **2a** = 173.8 pm (Mittel), Fe–C in **3** = 179.2 pm (Mittel). Reziprok verhalten sich erwartungsgemäß die C–O-Bindungsabstände: 114.9 pm (Mittel) in **2a** und 111.9 pm (Mittel) in **3**.

Die Bindungsabstände zwischen den Ringatomen sind in beiden Komplexen von vergleichbarer Größe.

Besonderes Interesse kommt der Frage der Planarität der Ringe zu. In beiden Fällen kann entsprechend dem η-Verhalten von prinzipiell planarer Anordnung in **2a** und **3** gesprochen werden. Streng genommen kann es eine exakte Planarität komplexgebun-

Tab. 5. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter für **3** wie in Tab. 4

Atom	x	y	z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
I	0.43312(18)	0.40479(10)	0.07630(8)	11.78(11)	3.32(7)	5.64(8)	1.88(6)	4.47(7)	1.42(6)
Fe	0.50831(28)	0.57832(18)	0.21007(14)	4.54(14)	2.99(12)	4.08(14)	1.10(10)	1.85(11)	1.90(10)
B 1	0.4099 (24)	0.7293 (14)	0.2753 (12)	4.7 (11)	2.1 (8)	3.9 (11)	-0.7 (7)	-0.6 (8)	1.2 (8)
N 1	0.3405 (15)	0.6854 (9)	0.1844 (8)	3.3 (7)	2.3 (6)	4.0 (7)	0.4 (5)	1.1 (6)	1.4 (5)
C 1	0.4253 (20)	0.5120 (13)	0.2674 (9)	4.8 (10)	3.3 (8)	2.3 (8)	1.7 (7)	0.2 (7)	0.2 (6)
C 2	0.7025 (26)	0.5277 (17)	0.2343 (14)	6.2 (13)	6.9 (13)	11.5 (17)	2.5 (10)	4.6 (12)	7.4 (12)
C 3	0.4652 (21)	0.6817 (11)	0.1466 (9)	4.3 (9)	2.1 (7)	3.0 (8)	0.3 (6)	0.9 (7)	0.9 (6)
C 4	0.6144 (20)	0.7173 (13)	0.2025 (13)	3.4 (9)	4.1 (9)	7.6 (12)	1.6 (7)	3.6 (9)	3.8 (9)
C 5	0.6955 (20)	0.7429 (12)	0.2838 (11)	3.8 (9)	3.1 (8)	5.1 (10)	-0.4 (6)	0.8 (8)	1.7 (7)
C 6	0.7302 (19)	0.7773 (16)	0.3572 (11)	2.8 (9)	8.3 (13)	5.0 (11)	-2.0 (8)	-1.7 (7)	2.3 (9)
C 7	0.1643 (19)	0.6728 (13)	0.1366 (10)	3.8 (9)	3.6 (9)	2.7 (9)	-0.0 (6)	0.1 (6)	0.8 (7)
C 8	0.1529 (20)	0.6292 (15)	0.0469 (10)	6.6 (11)	7.1 (11)	2.9 (9)	-1.8 (8)	-1.1 (7)	2.6 (8)
C 9	0.0992 (19)	0.7847 (14)	0.1620 (12)	3.6 (9)	4.3 (9)	9.3 (14)	1.2 (7)	-1.4 (8)	0.3 (9)
C 10	0.0715 (18)	0.5957 (17)	0.1582 (12)	1.4 (8)	11.5 (15)	10.1 (14)	0.5 (8)	1.8 (8)	5.8 (12)
C 11	0.3184 (17)	0.7696 (13)	0.3464 (8)	3.0 (8)	4.0 (8)	1.8 (7)	0.6 (6)	0.6 (6)	0.9 (6)
C 12	0.2300 (20)	0.7061 (13)	0.3732 (10)	5.4 (10)	4.5 (9)	3.1 (9)	1.7 (7)	1.4 (7)	1.5 (7)
C 13	0.1610 (23)	0.7502 (19)	0.4388 (12)	6.1 (12)	7.0 (13)	3.2 (10)	-0.4 (10)	0.7 (9)	1.4 (10)
C 14	0.1786 (27)	0.8591 (24)	0.4797 (12)	7.1 (14)	11.6 (20)	3.1 (10)	2.7 (13)	2.7 (9)	2.6 (12)
C 15	0.2619 (27)	0.9252 (18)	0.4564 (13)	8.1 (15)	9.2 (15)	4.6 (12)	1.5 (11)	2.4 (10)	1.1 (11)
C 16	0.3351 (24)	0.8800 (15)	0.3888 (12)	8.7 (13)	4.0 (10)	5.2 (11)	-1.0 (9)	2.2 (10)	-0.5 (8)
O 1	0.3864 (16)	0.4685 (10)	0.3035 (8)	9.2 (9)	5.8 (8)	8.1 (9)	1.3 (6)	4.2 (7)	5.3 (7)
O 2	0.8256 (18)	0.5016 (13)	0.2527 (13)	5.8 (9)	9.9 (11)	21.4 (18)	4.2 (8)	5.3 (10)	10.9 (12)
I'	0.35694(17)	0.09530(10)	-0.07649(8)	8.83(9)	3.17(6)	5.56(8)	-1.11(6)	-1.89(6)	1.41(6)
Fe'	0.79806(27)	-0.07819(19)	-0.21011(14)	3.63(13)	3.08(12)	4.01(13)	-0.14(9)	0.07(10)	1.97(10)
B 1'	0.1338 (24)	-0.2297 (13)	-0.2783 (11)	5.7 (12)	2.2 (8)	2.2 (9)	1.4 (7)	1.6 (8)	1.7 (7)
N 1'	0.1543 (15)	-0.1848 (9)	-0.1856 (8)	3.1 (7)	1.8 (5)	4.0 (7)	0.3 (4)	0.7 (6)	0.9 (5)
C 1'	0.1621 (19)	-0.0147 (12)	-0.2663 (9)	4.3 (9)	2.9 (7)	3.0 (8)	-0.0 (6)	0.7 (6)	1.7 (6)
C 2'	0.4705 (28)	-0.0299 (18)	-0.2380 (15)	6.1 (14)	6.7 (14)	10.8 (17)	2.5 (11)	0.8 (12)	5.7 (12)
C 3'	0.3226 (22)	-0.1818 (13)	-0.1449 (11)	4.5 (10)	2.7 (8)	5.2 (11)	-0.0 (7)	1.1 (8)	1.8 (7)
C 4'	0.4124 (19)	-0.2171 (14)	-0.2046 (13)	2.2 (8)	4.9 (9)	6.9 (12)	1.0 (7)	1.0 (8)	3.2 (9)
C 5'	0.3110 (21)	-0.2436 (12)	-0.2845 (10)	5.2 (10)	3.1 (8)	3.1 (9)	1.1 (7)	1.2 (7)	1.4 (7)
C 6'	0.3709 (20)	-0.2804 (16)	-0.3614 (12)	4.2 (10)	7.3 (12)	7.4 (13)	0.6 (8)	3.9 (9)	1.3 (10)
C 7'	0.0291 (20)	-0.1705 (12)	-0.1329 (10)	5.1 (10)	2.1 (7)	4.0 (9)	0.6 (6)	1.1 (7)	0.9 (7)
C 8'	0.1014 (21)	-0.1311 (13)	-0.0456 (10)	8.4 (12)	4.1 (9)	2.0 (8)	-0.1 (8)	0.4 (8)	1.1 (7)
C 9'	-0.0616 (25)	-0.2895 (14)	-0.1626 (13)	10.3 (14)	3.9 (9)	9.7 (14)	-3.3 (9)	6.5 (12)	-0.1 (9)
C 10'	-0.0895 (21)	-0.0928 (18)	-0.1553 (10)	5.6 (11)	11.2 (15)	3.9 (10)	0.9 (10)	0.9 (8)	4.3 (10)
C 11'	-0.0275 (18)	-0.2683 (14)	-0.3474 (9)	2.3 (8)	5.1 (9)	2.4 (8)	-0.5 (7)	0.7 (6)	0.2 (7)
C 12'	-0.0548 (24)	-0.3914 (15)	-0.3905 (11)	8.4 (13)	4.0 (10)	4.1 (11)	0.6 (9)	0.5 (9)	0.9 (8)
C 13'	-0.1881 (31)	-0.4256 (17)	-0.4553 (14)	8.6 (16)	5.9 (13)	4.4 (12)	-2.8 (11)	0.7 (11)	-1.6 (10)
C 14'	-0.2992 (26)	-0.3633 (26)	-0.4801 (12)	6.0 (13)	11.0 (20)	3.2 (11)	-0.7 (13)	-0.9 (9)	2.8 (13)
C 15'	-0.2807 (24)	-0.2552 (21)	-0.4408 (13)	5.9 (12)	8.6 (15)	4.0 (11)	1.1 (11)	1.6 (9)	2.8 (11)
C 16'	-0.1459 (21)	-0.2076 (14)	-0.3746 (10)	3.8 (9)	5.6 (10)	3.0 (9)	-0.2 (8)	0.2 (7)	1.3 (8)
O 1'	0.0830 (14)	0.0300 (10)	-0.3031 (8)	6.8 (8)	5.4 (7)	7.2 (8)	1.5 (5)	0.9 (6)	4.3 (6)
O 2'	0.5779 (19)	-0.0034 (14)	-0.2557 (13)	6.2 (10)	10.9 (12)	18.3 (17)	0.2 (8)	4.4 (10)	9.7 (12)

dener Heterocyclen nicht geben, da die unterschiedlichen Atomgrößen unterschiedliche Abstände zum Metallatom erzwingen. So sind in **2a** und **3** die Fe–B-Abstände entsprechend dem Kovalenzradius des Bors (0.82 Å) deutlich größer als die Fe–N (N = 0.75 Å) oder die Fe–C-Abstände (C = 0.77 Å). Diese vorgegebenen Unterschiede in den Abständen müssen zu einer, wenn auch geringen, Aufhebung der Planarität führen. Legt man durch die 3 Ring-C-Atome eine Ebene, so sind die Boratome in **2a** um durchschnittlich 12.7 pm, die Stickstoffatome um durchschnittlich 8.1 pm aus der C<sub>3</sub>-Ebene vom Eisen weggerichtet. Entsprechendes findet man in **3** mit 16.2 bzw. 8.3 pm. Die Tatsache, daß nicht nur das Bor, sondern auch der Stickstoff gegenüber der C<sub>3</sub>-Ebene vom Eisen weggerichtet ist, erscheint relativ bedeutsam. Somit wird widerlegt, daß das Stickstoffatom vorwiegend als Donoratom auftritt, wie aufgrund seiner hohen Elektronegativität gegenüber Bor vermutet werden könnte. Aus den Röntgenstrukturen wird klar ersichtlich, daß das N-Atom von dem Boratom aus der C<sub>3</sub>-



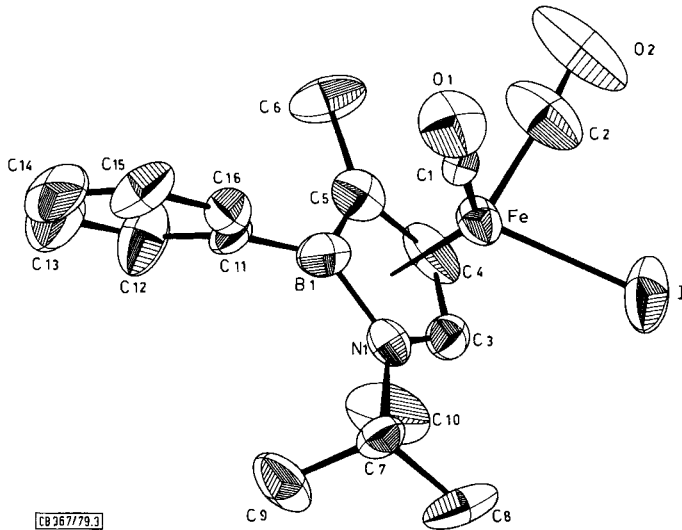


Abb. 3. Molekülstruktur von 3

Tab. 6. Atomabstände (pm) und wichtige Winkel ( $^{\circ}$ ) von 2a. (Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte)

Fe1 – Fe2	256.2(1)	Ebene (C3C4C5) – B1	11.6(5)
Fe1(2) – C1	192.4(5); 192.4(4)	Ebene (C19C20C21) – B2	13.8(5)
Fe1(2) – C17	193.0(4); 191.8(5)	Ebene (C3C4C5) – N1	7.0(3)
Fe1(2) – C2(18)	173.9(5); 173.7(5)	Ebene (C19C20C21) – N2	9.2(3)
Fe1(2) – B1(2)	225.8(5); 226.3(5)	Ringmitte – Fe1(2) – C2(18)	120.5(7); 120.6(2)
Fe1(2) – N1(2)	215.1(3); 215.3(3)	Ringmitte – Fe1(2) – Fe2(1)	136.19(3); 136.22(3)
Fe1(2) – C3(19)	207.6(4); 207.0(4)	Fe2(1) – Fe1(2) – C2(18)	102.7(2); 102.7(2)
Fe1(2) – C4(20)	213.2(4); 213.4(4)	C1 – Fe1(2) – C2(18)	89.0(2); 89.6(2)
Fe1 – C5(21)	192.4(5); 218.3(4)		
B1(2) – N1(2)	147.3(6); 148.1(6)		
B1(2) – C5(21)	152.0(5); 152.0(5)		
C5(21) – C4(22)	139.8(8); 148.9(7)		
C4(20) – C3(19)	138.1(6); 140.2(5)		
C3(19) – N1(2)	139.9(5); 139.3(5)		
C2(18) – O2(4)	114.7(6); 115.1(6)		

Tab. 7. Atomabstände (pm) und wichtige Winkel ( $^{\circ}$ ) von 3 (Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte(n) Stelle(n) der Zahlenwerte. Die Atomabstände und Winkel des zweiten Moleküls der asymmetrischen Einheit unterscheiden sich nicht signifikant von den hier aufgeführten)

Fe – I	262.6(2)	B – N	146.5(18)	Ebene (C3C4C5) – B	16.2(17)
Fe – C1	182.6(16)	B – C5	152.9(24)	Ebene (C3C4C5) – N	8.3(11)
Fe – C2	175.8(22)	C5 – C4	141.2(23)	Ringmitte – Fe – C1	125.4(5)
Fe – B	218.6(17)	C4 – C3	137.0(22)	Ringmitte – Fe – C2	125.2(7)
Fe – N	209.4(11)	C3 – N	134.1(19)	Ringmitte – Fe – I	127.5(1)
Fe – C3	205.1(13)			I – Fe – C1	91.5(5)
Fe – C4	210.6(16)	C1 – O1	112.1(21)	I – Fe – C2	85.9(7)
Fe – C5	210.4(16)	C2 – O2	111.6(28)	C1 – Fe – C2	89.1(9)

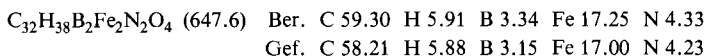
Ebene „mitgezogen“ wird: ein deutlicher Hinweis auf die Existenz starker B=N-Doppelbindungsanteile. Im Falle einer stärkeren Donorfunktion des Stickstoffs müßte dieser aus der C<sub>3</sub>-Ebene in Richtung Eisen abgehoben sein. Somit erscheint die Bezeichnung „ $\pi$ -Komplex“ für **2a** und **3** gerechtfertigt.

Wir bedanken uns beim *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

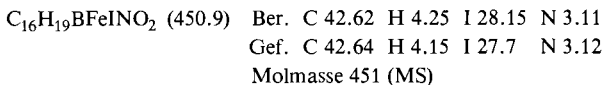
## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln und in herkömmlichen Glas-Schliffapparaturen durchgeführt. – IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 597 und 283 B. – Massenspektren: Varian MAT 711. – Kernresonanzspektren: Bruker-WP-60.

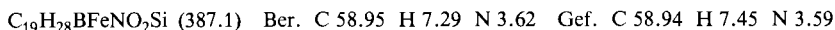
*trans*{Di- $\mu$ -carbonyl-bis[(1-*tert*-butyl-3-methyl-2-phenyl- $\eta$ -1,2-azaboroliny)carbonyleisen]}(Fe–Fe) (**2b**): Man verfährt wie bei der Darstellung von **2a**<sup>5)</sup> und kristallisiert das Rohprodukt statt aus Methylenchlorid aus Toluol um. Zers. > 150°C.



(1-*tert*-Butyl-3-methyl-2-phenyl- $\eta$ -1,2-azaboroliny)dicarbonyleiseniodid (**3**): 1.1 g (1.7 mmol) **2a** oder **2b** wurden in 50 ml Benzol bei Raumtemp. tropfenweise mit 30 ml einer benzolischen Lösung von 0.43 g (1.7 mmol) I<sub>2</sub> umgesetzt. Nach 12 h Rühren wurde abgefrittet und das braune Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt. Den Rückstand extrahierte man mit 100 ml siedendem Petrolether (40–60°C) und engte die Lösung anschließend auf 20 ml ein. Durch Abkühlen auf –20°C konnten 0.94 g (61%) braune Plättchen ausgefällt werden. Schmp. 95–96°C.



(1-*tert*-Butyl-3-methyl-2-phenyl- $\eta$ -1,2-azaboroliny)dicarbonyl(trimethylsilyl)eisen (**4**): 0.46 g (0.71 mmol) **2a/2b** wurden mit  $\approx$  1 g ( $\approx$  25 mmol) Kalium in 80 ml Dioxan 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde überschüssiges Kalium entfernt und die Lösung mit  $\approx$  5 g ( $\approx$  46 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl versetzt. Nach 2stdg. Rühren wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Petrolether extrahiert. Durch Einengen der Petroletherlösung erhielt man 0.27 g rohes **4** (49%). Bei der Sublimation bei 80°C Badtemp. und 10<sup>-1</sup> Torr konnten nur etwa 10 mg (2%) analysenreines **4** in Form fahlgelber Kriställchen erhalten werden. Schmp. 127–128°C.



## Literatur

- 1) G. Schmid, Chem. Ber. **103**, 528 (1970).
- 2) G. Schmid und L. Weber, Z. Naturforsch., Teil B **25**, 1083 (1970).
- 3) H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, Chem. Ber. **102**, 95 (1969).
- 4) G. Schmid und J. Schulze, Angew. Chem. **89**, 258 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 249 (1977).
- 5) J. Schulze und G. Schmid, Angew. Chem. **92**, 61 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 54 (1980).
- 6) T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 165 (1955).
- 7) T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 39 (1956).
- 8) R. B. King und M. B. Bisnette, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1267 (1964).
- 9) R. F. Bryan, P. T. Greene, M. J. Newlands und D. S. Field, J. Chem. Soc. A **1970**, 3068.

[367/79]