

Azaborolinyl-Komplexe, VI¹⁾**Synthese und Eigenschaften des 1,2-Azaborolinyl-Anions**

Saeid Amirkhalili^a, Roland Boese^a, Uwe Höhner^a, Detlef Kampmann^a,
Günter Schmid^{*a} und Paul Rademacher^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^a,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1, und

Institut für Organische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 1. Juni 1981

2-Methyl-1-(trimethylsilyl)- Δ^3 -1,2-azaborolin (**1**) reagiert mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid [Li(TMP)] zum Lithiumsalz **2** des 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborolinyl-Anions. Die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen nach der MNDO-Methode am unsubstituierten Azaborolinyl-Anion sowie am neutralen Azaborolin erlauben Vergleiche mit röntgenstrukturanalytisch ermittelten Daten. **1** reagiert mit FeBr_2 und CoBr_2 zu den Sandwichkomplexen Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborolinyl]eisen (**3**) und -cobalt (**4**). Die Molekülstruktur von **4** wurde mittels Einkristall-Röntgenbeugungsmethoden bestimmt.

Azaborolinyl Complexes, VI¹⁾**Synthesis and Properties of the 1,2-Azaborolinyl Anion**

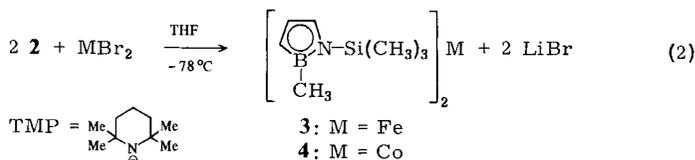
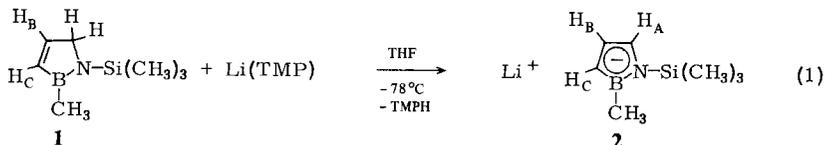
2-Methyl-1-(trimethylsilyl)- Δ^3 -1,2-azaboroline (**1**) reacts with lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidide [Li(TMP)] to give the lithium salt **2** of the 2-methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborolinyl anion. Results of quantum chemical calculations with MNDO methods for the unsubstituted azaborolinyl anion as well as for the neutral azaboroline allow comparisons with data determined by X-ray investigation. **1** reacts with FeBr_2 and CoBr_2 to yield the sandwich complexes bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborolinyl]iron (**3**) and -cobalt (**4**), respectively. The molecular structure of **4** has been determined by single-crystal X-ray diffraction methods.

Bei unseren Synthesen von η^5 -1,2-Azaborolinyl-Übergangsmetallkomplexen^{1–5)} wurde das Azaborolinyl-Anion stets im Zuge der Komplexbildung aus neutralem 1,2-Azaborolin unter Deprotonierung gebildet. Der Zugang zum freien, dem C_5H_5^- -Anion entsprechenden 1,2-Azaborolinyl-Anion war trotz vielfältiger Versuche nicht gelungen. Der Vergleich mit dem isoelektronischen, in der Komplexchemie außerordentlich vielfältig verwendbaren C_5H_5^- -Anion läßt die Anwendungsbreite des gesuchten Azaborolinyl-Anions erkennen. Es ist uns nun gelungen, durch Deprotonierung des 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)- Δ^3 -1,2-azaborolins in 5-Stellung mittels Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid, Li(TMP)⁶⁾, das erste freie Azaborolinyl-Anion zu erhalten.

Präparative Ergebnisse

Bei früheren Versuchen, 1,2-Azaboroline mit Alkalimetallen oder Alkaliorganen zu metallieren, wurden stets Produktgemische erhalten, die schwer zu identifizierende Alkylierungs-, Hydrierungs- und Umlagerungsprodukte enthielten. Li(TMP) liefert je-

doch mit 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)- Δ^3 -1,2-azaborolin (**1**) in praktisch quantitativer Ausbeute 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaboroliny-Anion in Form des Li-Salzes (**2**). Dazu wird die Li(TMP)-Lösung bei -78°C zu der äquivalenten Lösung von **1** in THF getropft, wobei sich eine orangefarbene Lösung von **2** bildet. Versuche, das Salz in reiner Form zu isolieren, erbrachten stets nur ölige, leicht zersetzliche THF-haltige Produkte, die wegen des unterschiedlichen Lösungsmittelgehaltes schlecht zu analysieren sind. Aus diesem Grund wurden die **2**-Lösungen unmittelbar weiterverwendet.



Zum Nachweis des gebildeten **2** wurden THF-Lösungen zur Darstellung der Sandwich-Komplexe Bis[η^5 -2-methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaboroliny]eisen (**3**) und -cobalt (**4**) verwendet. Die Ferrocen- bzw. Cobaltocen-analogen Komplexe **3** und **4** konnten von uns kürzlich bereits durch Metallatomsynthese aus **1** und Eisen- bzw. Cobaltatomen dargestellt werden¹⁾. Die Synthese aus **2** gelingt präparativ sehr einfach, indem in THF bei -78°C mit den entsprechenden Metallbromiden umgesetzt wird.

Röntgenstrukturanalyse von **4***

Ein plättchenförmiger Kristall der Abmessungen $0.15 \times 0.25 \times 0.03$ mm wurde in einer Glaskapillare unter Inertgas eingeschmolzen. Die Drehkristallaufnahme auf dem Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) lieferte einen Satz von 13 Reflexen, die zentriert und nach der "autoindexing"-Methode des Syntex-P3-Programms indiziert wurden. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Die Interferenzintensitäten eines Satzes kristallographisch unabhängiger Reflexe wurden nach der ω -scan-Methode mit variabler scan-Geschwindigkeit, abhängig von der Intensität, gesammelt. Die nach jeweils 50 Reflexen vermessenen drei Referenzreflexe zeigten keine signifikante Veränderung.

Die Lageparameter aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome konnten durch direkte Methoden des SHELXTL-Programms auf der NOVA 3/12 (Data General) ermittelt und verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und als starre Gruppen verfeinert, ihre Temperaturparameter bei $U = 0.08$ nicht variiert.

Die Molekülstruktur des Cobalt-Sandwich-Komplexes **4** zeigt die pentahapto-Anordnung beider Azaboroliny-Ringe, die praktisch vollständig planar sind (Abb. 1).

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50030, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Kristall- und Strukturdaten von 4

Raumgruppe $P 2_1/n$, $Z = 2$
 $a = 777.9(5)$, $b = 1154.6(5)$, $c = 1158.7(7)$ pm
 $\beta = 93.15(5)^\circ$, $V = 1.039(1) \cdot 10^9$ pm³
 $d_{\text{ber.}} = 1.17$ g · cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 9.32$ cm⁻¹, $F_{000} = 393.9$
 Anzahl der gemessenen unabhängigen Reflexe 1298
 Anzahl der beobachteten Reflexe [$F_{\text{obs.}} \geq 4\sigma_F$] 787
 Scanbreite in ω [°] 0.7, Scanbereich in 2Θ [°] 3–45
 Meßzeit, variabel 2–10°/min
 Minimum bei $I < 150$ counts/s, Maximum bei $I > 2500$ counts/s
 Peak: Untergrund-Verhältnis 1:1
 Maximale Restelektronendichte $0.6 e \cdot \text{\AA}^{-3}$
 $R = 0.08$, $R_w = 0.063$

$$R = \Sigma(|F_o - F_c|)/\Sigma F_o, \quad R_w = \Sigma((|F_o - F_c|)/\sigma_F)/\Sigma(F_o/\sigma_F)$$

Tab. 2. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter für 4 der Form
 $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Co	0.5	0	1	0.087(2)	0.039(1)	0.054(1)	-0.004(1)	0.023(1)	-0.005(2)
N	0.6237(14)	0.0384(6)	0.8370(8)	0.107(9)	0.026(7)	0.061(7)	0.007(5)	0.033(7)	0.002(5)
B	0.4600(21)	0.0955(13)	0.8339(13)	0.098(14)	0.057(11)	0.075(12)	-0.003(9)	0.030(11)	-0.008(10)
Si	0.7156(5)	-0.0607(3)	0.7400(3)	0.116(3)	0.075(3)	0.076(3)	-0.010(2)	0.033(3)	-0.004(2)
C(3)	0.4681(20)	0.1693(10)	0.9413(14)	0.106(13)	0.037(8)	0.123(14)	0.017(8)	0.052(11)	0.020(9)
C(4)	0.6258(21)	0.1556(12)	0.9959(11)	0.148(15)	0.059(10)	0.075(11)	-0.014(8)	0.058(12)	-0.029(11)
C(5)	0.7153(15)	0.0690(11)	0.9412(12)	0.087(11)	0.066(9)	0.077(10)	-0.001(8)	0.006(9)	-0.012(8)
C(6)	0.9142(14)	-0.1233(11)	0.8142(11)	0.128(5)					
C(7)	0.5618(15)	-0.1734(10)	0.6990(11)	0.114(5)					
C(8)	0.7725(15)	0.0215(10)	0.6134(10)	0.123(5)					
C(9)	0.3223(15)	0.0799(11)	0.7289(10)	0.115(5)					

Tab. 3. Wichtige Bindungsabstände und Winkel der Verbindung 4

Abstände (pm)					
Co - N(1)	221(1)	N(1) - B(2)	143(2)	N(1) - Si(1)	178(1)
Co - B(2)	223(1)	B(2) - C(3)	151(2)	Si(1) - C(6)	187(1)
Co - C(3)	208(1)	B(2) - C(9)	159(2)	Si(1) - C(7)	181(1)
Co - C(4)	205(1)	C(3) - C(4)	136(2)	Si(1) - C(8)	182(1)
Co - C(5)	201(1)	C(4) - C(5)	139(2)		
		C(5) - N(1)	141(2)		
Winkel [°]					
N(1) - B(2) - C(9)	122(1)	C(3) - C(4) - C(5)	110(1)		
C(3) - B(2) - C(9)	134(1)	C(4) - C(5) - N(1)	109(1)		
N(1) - B(2) - C(3)	104(1)	C(5) - N(1) - Si(1)	120(1)		
B(2) - C(3) - C(4)	108(1)	B(2) - N(1) - Si(1)	132(1)		
B(2) - N(1) - C(5)	108	N(1) - Si(1) - C(6) [C(7), C(8)]	108(1)		

(Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen. Die Abstände und Winkel im 2. Fünfring sind, durch das Inversionszentrum im Co-Atom bedingt, gleich.)

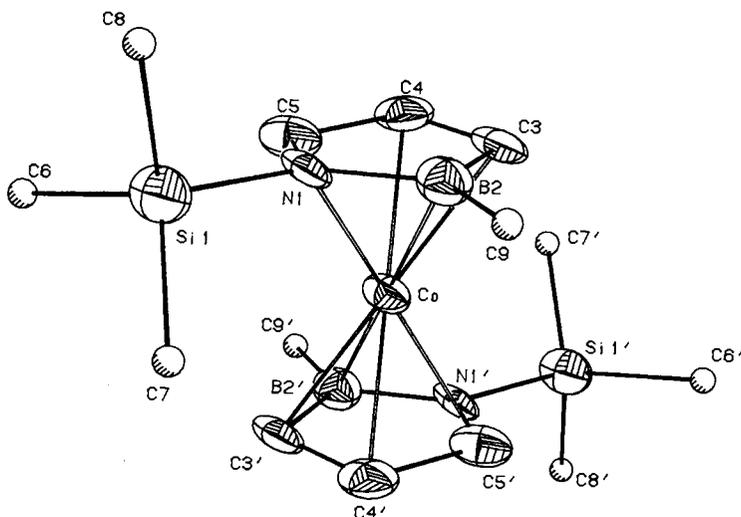


Abb. 1. Molekülstruktur von 4

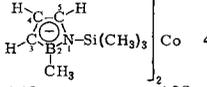
Der Unterschied in der Bor-Cobalt- bzw. Stickstoff-Cobalt-Bindungslänge beträgt nur 2 pm und ist damit noch deutlich geringer als in den bislang untersuchten Azaborolinyl-Komplexen³⁾. Die BN-Gruppe ersetzt somit elektronisch vollwertig eine C=C-Einheit im Cyclopentadienyl-anion entsprechender Komplexe. Die Abstände in den Ringen entsprechen den Erwartungen, ein weitgehend delokalisiertes 6π -Elektronensystem vorausgesetzt. Die beiden Ringe sind in der staggered-Konformation über bzw. unterhalb des Cobalts angeordnet, wobei die Si-, N- und B-Atome jeweils *trans*-ständig angeordnet sind. Dies wird wegen der Sperrigkeit der $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen verständlich. Da das Co-Atom in einem Inversionszentrum liegt, entsprechen sich Abstände und Winkel in beiden Ringen vollständig.

Eine Röntgenstrukturanalyse von 3 scheiterte bislang an der Zersetzung der Kristalle während der Messungen.

MNDO-Rechnungen und spektroskopische Untersuchungen

Die Existenz des freien 1,2-Azaborolinyl-Anions veranlaßte uns, mittels MNDO-Rechnungen ermittelte und in 4 experimentell gefundene Bindungszinkremente zu vergleichen. In diesem Zusammenhang ebenfalls von Interesse ist der Vergleich der berechneten Daten für das unsubstituierte, neutrale 1,2-Azaborolin mit dem ebenfalls röntgenstrukturanalytisch untersuchten 2-Methyl- Δ^3 -1,2-azaborolin⁵⁾. Da dieses im festen Zustand dimer vorliegt, wurde den Berechnungen ein Molekül mit BH_2 - und NH_2 -Gruppen zugrunde gelegt, um jeweils sp^3 -hybridisierte Bor- und Stickstoffatome vergleichen zu können. Die Berechnung der Strukturparameter erfolgte an den unsubstituierten Stammverbindungen mit Hilfe der semiempirischen MNDO-Methode von Dewar und Thiel⁷⁾, die eine vollständige Geometrieoptimierung auch von Bor- und Stickstoff-haltigen Heterocyclen gestattet⁸⁾. Die berechneten Bindungslängen von B-C- und B-N-Bindungen stimmen durchschnittlich auf etwa 3 bzw. 2 pm, die übrigen auf etwa 1 pm mit experimentellen Werten überein^{7,8)}.

Tab. 4. Experimentell gefundene und durch MNDO-Rechnungen ermittelte Strukturparameter des 1,2-Azaborolins und des 1,2-Azaboroliny-Anions

Berechnete Werte für		Gefundene Werte in	
			
Abstände in [pm]	Winkel [°]	Abstände [pm]	Winkel [°]
B(2) – N(1) 162.5	B(2) – N(1) – C(5) 108.7	162.6	109.4
B(2) – C(3) 156.3	N(1) – C(5) – C(4) 104.7	159.3	105.9
C(3) – C(4) 135.3	C(5) – C(4) – C(3) 114.1	130.6	113.8
C(4) – C(5) 150.5	C(4) – C(3) – B(2) 112.1	146.8	113.1
C(5) – N(1) 151.9	C(3) – B(2) – N(1) 100.5	146.9	96.9
			
B(2) – N(1) 144.1	B(2) – N(1) – C(5) 109.8	143	108
B(2) – C(3) 146.5	N(1) – C(5) – C(4) 107.4	151	109
C(3) – C(4) 143.0	C(5) – C(4) – C(3) 110.5	136	110
C(4) – C(5) 139.4	C(4) – C(3) – B(2) 106.4	139	108
C(5) – N(1) 141.2	C(3) – B(2) – N(1) 105.8	141	104

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß zwischen den berechneten Grundkörpern und den röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindungen Unterschiede durch Einflüsse der Liganden bzw. des Metalls angenommen werden müssen, ist die Übereinstimmung der jeweiligen Strukturdaten recht befriedigend. Besonders auffällig ist die gute Übereinstimmung von Abständen und Winkeln in den neutralen Azaborolinen.

Eine frisch bereitete Lösung von **2** in $[D_8]THF$ zeigt im 1H -NMR-Spektrum neben den Signalen des Tetramethylpiperidins Singulets für die $Si(CH_3)_3$ -Gruppe bei 0.10 ppm (rel. Int. 3) und die BCH_3 -Gruppe bei 0.32 ppm (1). Das Proton H_C wird durch Kopplung mit H_B als Dublett bei 3.78 ppm (1) ($J = 3$ Hz) registriert und ist damit in seiner Lage dem entsprechenden Proton in **3** bei 3.48 ppm sehr ähnlich¹⁾. Während dort die beiden übrigen Protonen H_A und H_B gut getrennte Signale bilden, fallen diese in **2** zu einem Multipllett bei 5.7 ppm (2) zusammen und sind gegenüber **3**¹⁾ deutlich tieffeldverschoben.

Das ^{11}B -NMR-Signal von **2** liegt bei 29.5 ± 1 ppm und ist damit gegenüber dem im neutralen Azaborolin etwa 9 ppm hochfeldverschoben⁵⁾, was den Erwartungen entspricht. Die Komplexbildung von **2** in **3** bzw. **4** bringt durch die Wechselwirkung mit dem Metall eine weitere Hochfeldverschiebung auf 24 bzw. 22 ppm¹⁾.

Die IR-Spektren von **3** und **4** gleichen sich weitgehend und werden vorwiegend durch die Schwingungen der Liganden geprägt. Gegenüber dem neutralen 2-Methyl-1,2-azaborolin fällt als wesentlicher Unterschied das Fehlen der dort auftretenden $\nu(C=C)$ -Schwingung bei 1560 cm^{-1} auf.

Wir bedanken uns bei der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie beim *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt ferner Herrn Ing. grad. *D. Bläser* für die Mithilfe bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse sowie Herrn Dr. *W. Thiel*, Universität Marburg, der uns das MNDO-Programm zur Verfügung stellte.

Experimenteller Teil

Die Durchführung sämtlicher Reaktionen und Messungen erfolgte unter Luftausschluß und in sorgfältig getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln. – IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 597 und 283 B. – Kernresonanzspektren: Bruker WP 60 und Varian XL-200. – Massenspektren: Varian MAT CH 5. – Analysen: Analytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen. – Quantenchemische Rechnungen: TR 445, Rechenzentrum der Universität Düsseldorf.

2-Methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborolinyllithium (2): 0.918 g (6.5 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, gelöst in 20 ml THF, werden bei -78°C tropfenweise mit einer äquimolaren Menge $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird so lange weitergerührt, bis keine Butanentwicklung mehr zu beobachten ist. Die so gebildete Li(TMP)-Lösung wird anschließend zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.0 g (6.5 mmol) 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)- Δ^3 -1,2-azaborolin (1)⁵⁾ in 20 ml THF getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird die orangefarbene Lösung möglichst schnell für die weiteren Umsetzungen verwendet. Da im ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung kein neutrales Azaborolin mehr nachweisbar ist, gehen wir für die weitere Umsetzung von einer quantitativen Bildung von **2** aus.

Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborolinyll]eisen (3): 2.0 g (9.3 mmol) FeBr_2 (Überschuß, wasserfrei dargestellt aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Brom) werden in 50 ml THF bei -78°C mit einer THF-Lösung von 6.5 mmol **2** tropfenweise umgesetzt, wobei eine schnelle Rotfärbung der Lösung einsetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel bis auf einige ml i. Vak. entfernt. Man versetzt mit 50 ml Petrolether und rührt 30 min. Danach wird von Ungelöstem abgefrittet. Das rote Filtrat wird i. Vak. vollständig vom Lösungsmittel befreit. Das hinterbleibende dunkelrote Öl bildet beim Aufbewahren im Kühlschrank Kristalle. Nach Sublimation bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr an einen -40°C kalten Kühlfinger Ausb. 0.35 g (30%, bezogen auf **2**).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{Si}_2$ (360.0) Ber. C 46.71 H 8.40 Fe 15.51 N 7.78
Gef. C 46.67 H 8.53 Fe 15.47 N 7.86 Molmasse 360 (MS)

Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)-1,2-azaborolinyll]cobalt (4): 1.5 g (6.8 mmol) wasserfreies CoBr_2 (Überschuß) werden in 50 ml THF gelöst und bei -78°C tropfenweise mit einer frisch bereiteten Lösung von **2** (6.5 mmol) versetzt. Das dunkelgrüne Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. erwärmt und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man versetzt den Rückstand mit 50 ml Petrolether und frittet nach halbstündigem Rühren von Ungelöstem ab. Das tiefgrüne Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der getrocknete Rückstand enthält bereits analysenreines **4** (0.90 g, 76%, bezogen auf **2**), das zur Gewinnung von Kristallen sublimiert wird ($60-80^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr, 40°C kalter Kühlfinger).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{CoN}_2\text{Si}_2$ (363.1) Ber. C 46.31 H 8.33 Co 16.23 N 7.71
Gef. C 46.49 H 8.75 Co 16.18 N 7.67 Molmasse 363 (MS)

¹⁾ V. Mitteil.: S. Amirkhalili, U. Höhner und G. Schmid, Angew. Chem., i. Druck; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., i. Druck.

²⁾ J. Schulze und G. Schmid, Angew. Chem. **92**, 61 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 54 (1980).

³⁾ J. Schulze, R. Boese und G. Schmid, Chem. Ber. **113**, 2348 (1980).

⁴⁾ J. Schulze und G. Schmid, J. Organomet. Chem. **193**, 83 (1980).

⁵⁾ J. Schulze, R. Boese und G. Schmid, Chem. Ber. **114**, 1297 (1981).

⁶⁾ M. Fieser und L. F. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, Bd. 4, Wiley Interscience, New York 1974.

⁷⁾ M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899, 4907 (1977).

⁸⁾ M. J. S. Dewar und M. L. McKee, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5231 (1977).