

Übergangsmetall- π -Komplexe eines Hexaalkyl- Δ^3 -1,2,5-azasilaborolins¹⁾

Roland Köster*^a, Günter Seidel^a, Saeid Amirghalili^b, Roland Boese^b
und Günter Schmid*^b

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr, und

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

Eingegangen am 10. Juni 1981

4,5-Diethyl-1,2,2,3-tetramethyl- Δ^3 -1,2,5-azasilaborolin (**1**) kann in verschiedenen Übergangsmetallkomplexen als 4π -Elektronendonator fungieren. Mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bildet sich $1 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ (**2a**), mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ $1 \cdot \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (**2b**). Der Sandwichkomplex $(1)_2 \cdot \text{Ni}$ (**3c**) entsteht sowohl aus **1** mit $\text{Ni}(\text{CDT})$ als auch durch Metallatomsynthese aus **1** mit Nickelatomen. Ebenfalls durch Metallatomsynthese gelingt die Herstellung von $(1)_2 \cdot \text{Fe}$ (**3a**), einem paramagnetischen 16-Elektronenkomplex. Die Massen-, ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-NMR-Spektren werden diskutiert. **2a** wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Transition Metall- π -Complexes of a Hexaalkyl- Δ^3 -1,2,5-azasilaboroline¹⁾

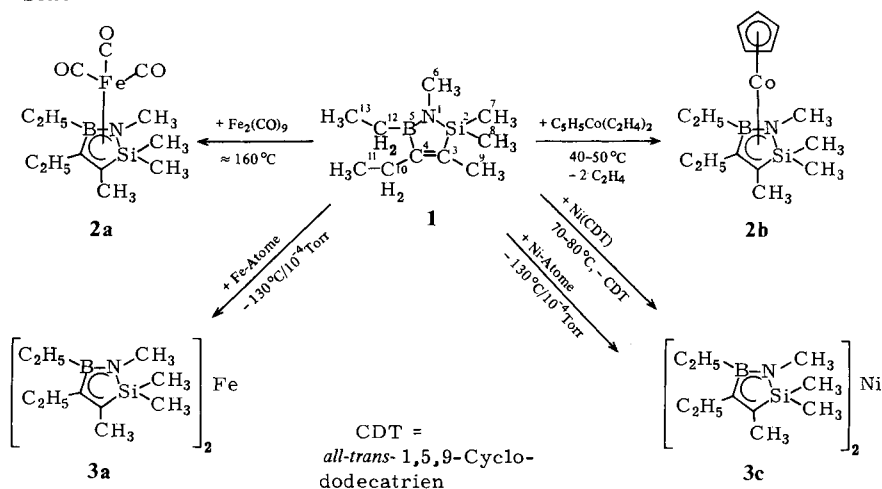
4,5-Diethyl-1,2,2,3-tetramethyl- Δ^3 -1,2,5-azasilaboroline (**1**) acts as a 4π electron donor in different transition metal complexes. Reaction with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ leads to $1 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ (**2a**), with $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ to $1 \cdot \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)$ (**2b**). The sandwich complex $(1)_2 \cdot \text{Ni}$ (**3c**) results from **1** with $\text{Ni}(\text{CDT})$ as well as by metal vapour synthesis from **1** with nickel atoms. Likewise metal vapour synthesis yields $(1)_2 \cdot \text{Fe}$ (**3a**), a paramagnetic 16 electron complex. Mass, ¹H, ¹¹B, and ¹³C NMR spectra are discussed. **2a** was investigated by X-ray analysis.

Die kürzlich erstmals hergestellten Hexaalkyl- Δ^3 -1,2,5-azasilaboroline¹⁾ leiten sich formal von den Δ^3 -1,2-Azaborolinen²⁾ durch Ersatz des dem Stickstoff benachbarten sp^3 -hybridisierten C-Atoms durch Silicium ab [CH_2 wird $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]. Im Gegensatz zu den Δ^3 -1,2-Azaborolinen, die bei der Komplexierung an Übergangsmetalle durch Wasserstoffabspaltung als C_5H_5^- -analoge 6π -Elektronendonatoren fungieren²⁻⁶⁾, treten die ungeladenen Δ^3 -1,2,5-Azasilaboroline als 4π -Elektronendonatoren auf. Sie bieten deshalb komplexchemisch neue Aspekte. Wir berichten nachfolgend über Herstellungsmethoden und Strukturuntersuchungen von Ligand-Übergangsmetall-1,2,5-Azasilaborolinen sowie von Bis(1,2,5-azasilaborolin)-Sandwichkomplexen. Hierzu wurde zunächst nur 4,5-Diethyl-1,2,2,3-tetramethyl- Δ^3 -1,2,5-azasilaborolin (**1**) verwendet. Untersuchungen über Übergangsmetall- π -Komplexe anderer Δ^3 -1,2,5-Azasilaboroline⁷⁾ sowie über Übergangsmetall- σ -Verbindungen von 1,2,5-Azasilaborolin-1-yl-Resten⁸⁾ werden gesondert mitgeteilt.

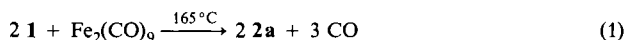
Präparative Ergebnisse

Die Herstellung der Ligand-Übergangsmetall-(1,2,5-azasilaborolin)-Komplexe **2a** und **b** erfolgt thermisch aus **1** mit Ligand-Übergangsmetall-Verbindungen durch Verdrängung von CO bzw. Ethylen (Schema 1). Der Sandwich-Komplex **3c** ist aus (*all-trans*-1,5,9-Cyclododecatrien)nickel unter vollständiger thermischer Abspaltung des Cycloalkatrien-Liganden durch zwei Moleküle **1** oder mittels Metallatomsynthese aus **1** mit Nickelatomen zugänglich. Die Metallatomverdampfung gestattet auch die Synthese von **3a** aus **1** mit Eisenatomen.

Schema 1



Bei der Bildung von **2a** nach Schema 1 (Ausb. 84%) in siedendem Mesitylen sind nach etwa 2 h bei Anwendung eines etwa 1.5fachen Überschusses an **1** 93% Kohlenmonoxid entsprechend der Gleichung (1) freigesetzt. Weiteres CO kann aus **2a** thermisch



nicht verdrängt werden. **1** reagiert in siedendem Pentacarbonylisen ($\approx 100^\circ\text{C}$) unter langsamer CO-Entwicklung äußerst träge. Neben **2a** (54%) bildet sich metallisches Eisen.

Das kristallin anfallende, i. Vak. unzersetzt sublimierbare (HPLC-rein⁹⁾, orangerote **2a** ist bis zum Schmelzpunkt (189–190°C) thermisch stabil und wird bei Raumtemperatur von Luft oder Feuchtigkeit nicht angegriffen. **2a** reagiert auch bis 130°C nicht mit Alkyldiboranen(6) (BH-Boran)¹⁰⁾. Mit BH-Boraten wie z. B. mit Natrium-triethylhydroborat¹⁰⁾ wird aus **1** genau 1 mol Wasserstoff frei.

Die Herstellung von **2b** nach Schema 1 mit (Cyclopentadienyl)diethylenkobalt^{11,12)} erfolgt unter quantitativer Verdrängung des Ethylens mit $\approx 90\%$ Ausbeute.

Mit Dicarbonyl(cyclopentadienyl)cobalt verläuft die entsprechende Ligand-Austauschreaktion in siedendem Mesitylen nur äußerst träge. **2b** fällt als dunkelgrüne feste Verbindung an, die sich nicht ohne weiteres in kristalliner Form gewinnen läßt. Die Verbindung ist in Kohlenwasserstoffen und Ethern sehr leicht löslich, kann i. Vak. sub-

limiert werden und ist im Gegensatz zu **2a** gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit äußerst reaktiv.

Setzt man bei der Herstellung von **3c** nach Schema 1 (Ausb. 78%) mit (*all-trans*-1,5,9-Cyclododecatrien)nickel¹³ einen etwa 3fachen Überschuß von **1** ein, so vermeidet man entsprechend Gleichung (2)



die Abscheidung von metallischem Nickel. Die Herstellung von **3c** aus **1** mit Di(*all-cis*-1,5-cyclooctadien)nickel^{13,14} gelingt bis 70°C nicht. Auch mit Tetracarbonylnickel läßt sich bis $\approx 60^\circ\text{C}$ kein **3c** gewinnen. Dagegen kann **3c** in ähnlich guten Ausbeuten ($\approx 70\%$) durch Metallatomsynthese aus **1** mit Nickelatomen erhalten werden. Dazu wird das Metall aus einem Alumina-Zement-Tiegel im Zentrum eines rotierenden 5-l-Kolbens in einen Lösungsfilm aus **1** in Methylcyclohexan bei $-130^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr gedampft. Das Nickel reagiert dabei quantitativ mit **1**. Ausbeuteverluste treten erst bei der Isolierung reiner Produkte auf.

Das in Kohlenwasserstoffen sehr gut lösliche **3c** ist nicht luftstabil und reagiert auch mit H-aciden Verbindungen sehr rasch. Thermisch ist **3c** bis $\approx 90^\circ\text{C}$ stabil und kann i. Vak. unzersetzt sublimiert werden. In analoger Weise bildet sich **3a** aus **1** mit Eisenatomen in Endausbeuten von ca. 60%. Das sublimierbare **3a** fällt in Form meist verzwillingter, dunkelrot-brauner, äußerst luftempfindlicher Kristalle an.

Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von **2a** zeigt im νCO -Bereich erwartungsgemäß drei Banden bei 2130, 1960 und 1930 cm^{-1} .

Die Massenspektren¹⁵ aller vier π -Komplex-Verbindungen haben deutliche Molekülpeaks (**2a** 8; **2b** 38; **3a** 14 und **3c** 46% rel. Intensität).

Bei **2a** wird 3mal CO bis zu $m/e = 251$ (Metall + **1**) abgespalten. Der Basispeak ist $m/e = 235$ ($251 - 16$). Das linienreiche Spektrum des Liganden **1** tritt nicht auf.

Der Zerfall von **2b** liefert den Basispeak $m/e = 124$ (CoC_5H_9)⁺ und außerdem $m/e = 59$ (80%; Co^+). Im oberen Massenbereich ist das Massenspektrum durch die Abspaltung von 15 und 29 Masseneinheiten aus M^+ charakterisiert [$m/e = 304$ (8%), 290 (15%)]. Das Spektrum von **1** tritt praktisch nicht auf. In Konkurrenz zu dem sehr stabilen Ion (CoC_5H_9)⁺ fehlt die **2a** entsprechende Masse 254 (Metall + **1**) und damit auch deren Bruchstück 238 ($254 - 16$).

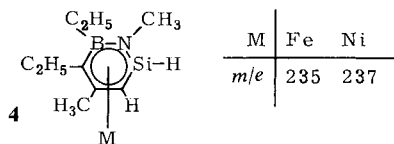
Im Massenspektrum von **3a** tritt im Gegensatz zu **2b** und **3c** das Bruchstück $[\text{M} - \mathbf{1}]^+$ nur untergeordnet auf ($m/e = 251 \approx 2\%$). Charakteristisch für das Spektrum von **3a** ist das darin enthaltene Spektrum des Liganden **1** (Basispeak $m/e = 166$). Es bleibt allerdings unbeantwortet, ob das Auftreten von **1** durch Ionisation oder durch Thermolyse bei der Direktverdampfung in die Ionenquelle erfolgt. Man findet bei **3a** wie bei **2a** $m/e = 235$ ($\approx 20\%$), das wahrscheinlich aus 251 (Metall + **1** - 16) entsteht.

Das Massenspektrum von **3c** hat als erstes Bruchstück-Ion den Basispeak $m/e = 253$ $[\text{M} - \mathbf{1}]^+$ und läßt außerdem das komplette Spektrum von **1** erkennen. Charakteristisch ist wiederum das Ion $[\text{Metall} + \mathbf{1} - 16]^+$ bei $m/e = 237$ (32%).

Die Massenspektren von **2a**, **3a** und **c** sind durch einen offensichtlich charakteristischen Abbau des am Übergangsmetall komplexierten Liganden **1** gekennzeichnet: Die

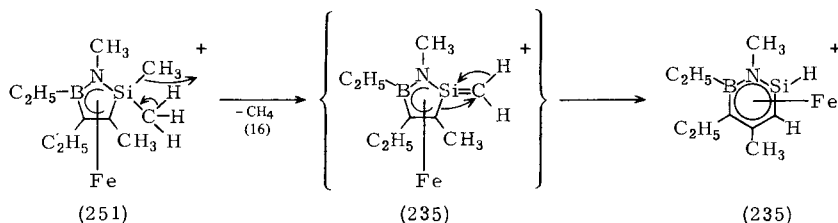
Ionen [Metall + **1**]⁺ spalten jeweils 16 Masseneinheiten, also wahrscheinlich CH₄, ab. Bei **2a** und **3a** zerfällt das Bruchstück-Ion $m/e = 251$ unter Bildung von $m/e = 235$. **3c** liefert aus dem Basispeak $m/e = 253$ entsprechend $m/e = 237$.

Diese Zerfälle könnten jeweils zu stabilen Ionen **4** führen.



Wir vermuten, daß dabei der Abspaltung von Methan aus den beiden Methylgruppen am Silicium-Atom eine am Übergangsmetall sich vollziehende Umlagerung des fünfgliedrigen 4π -Elektronen-Systems 1,2,5-Azasilaborolin ins sechsgliedrige 6π -Elektronen-System 1,2,6-Azasilaborin folgt (vgl. Schema 2).

Schema 2. Vermuteter Teilerfall des 4,5-Diethyl-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaborolins am Eisen-Atom



Die in den umgelagerten Bruchstück-Ionen ($m/e = 235$ und 237) vermuteten Si=C-Bindungen wurden vor kurzem erstmals in neuen Verbindungssystemen nachgewiesen^{16,17} bzw. als Zwischenverbindungen postuliert^{18,19}.

Die infolge Si-N-Spaltung ebenfalls denkbare Umlagerung in ein 1,5,2-Azasilaborin halten wir für weniger wahrscheinlich. Es soll versucht werden, die Bildung eines am Übergangsmetall fixierten 1,5,2-Azasilaborin-Ringsystems präparativ zu verwirklichen.

Kernresonanzspektren

Wegen seines Paramagnetismus konnten von **3a** keine ¹H-NMR-Spektren erhalten werden.

Die Protonen-Spektren von **2a** und **b** sind mit der durch Röntgenstrukturanalyse (**2a**) gesicherten bzw. der für **2b** erwarteten Struktur in guter Übereinstimmung. Die Si(CH₃)₂-Signale spalten infolge *exo*- bzw. *endo*-Stellung in zwei Singulets auf. Die BC₂H₅-Resonanzen sind zwar nicht in CH₂- und CH₃-Signale aufgelöst, doch erlauben Lage und Intensität eine eindeutige Zuordnung. Die CC₂H₅-Signale von **2a** und **b** werden dagegen in ein CH₃-Triplett sowie zwei Dubletts von Quartetts für CH₂ getrennt. Somit sind die Protonen der CH₂-Gruppen nicht äquivalent. Ihre Aufspaltung infolge Kopplung mit den CH₃-Protonen zu Quartetts wird durch zusätzliche Kopplung untereinander zum dq. Für den C₅H₅-Ring in **2b** wird erwartungsgemäß nur ein scharfes Signal bei 4.21 ppm beobachtet. Die CCH₃- und NCH₃-Protonen erzeugen je ein scharfes Singulett.

Strukturell komplizierter ist **3c**, da hier verschiedene Isomere denkbar sind. Da eine Röntgenstrukturanalyse mangels guter Einkristalle bisher nicht gelang, leiten sich Strukturvorstellungen im wesentlichen aus den Kernresonanzspektren ab. Wie bei **2a** und **b** beobachtet man auch bei **3c** zwei scharfe Singulett für die $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen sowie nur je ein Singulett für die CCH_3 - und NCH_3 -Protonen. Somit ist auszuschließen, daß in Lösung mehr als ein Isomeres vorliegt. Im Gegensatz zu **2a** und **b** spalten die BC_2H_5 -Signale bei **3c** in CH_2 - und CH_3 -Resonanzen auf. Wie im CC_2H_5 -Rest sind die CH_2 -Protonen nicht äquivalent und geben Anlaß zu je zwei Quartetts, die durch Kopplung wieder zu dq aufgespalten sind. Das Spektrum von **3c** weist zwei äquivalente Ringliganden aus, für deren gegenseitige Anordnung Strukturen mit einer zweizähligen Symmetrieachse oder eine Spiegelebene in Frage kommen. Zwischen den möglichen 8 Isomeren kann mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie nicht unterschieden werden. Wir geben einer staggered-Konformation den Vorzug, bei der die $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen *trans*-Stellung einnehmen.

Tab. 1. ^1H - und ^{11}B -Daten der Verbindungen **1**, **2a**, **b** und **3c** in ppm, rel. Intensitäten in Klammern

	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	BC_2H_5	^1H CC_2H_5	3- CH_3	NCH_3	^{11}B
1a)	0.02(6)s	0.86(5)m	2.12(2)q $J = 8.7 \text{ Hz}$ 0.80(3)t $J = 8.7 \text{ Hz}$	1.69(3)s	2.61(3)s	43.5 ± 1
2a^{b)}	-0.24(3)2 0.48(3)s	1.18(5)m	2.10(1)dq $J = 7 \text{ Hz}$ 2.53(1)dq $J = 7 \text{ Hz}$ 1.20(3)t $J = 7 \text{ Hz}$	1.50(3)s	1.69(3)s	18.2 ± 1
2b^{b,c)}	-0.35(3)s 0.82(3)s	1.32(5)m	2.92(1)dq $J = 7.5 \text{ Hz}$ 1.92(1)dq $J = 7.5 \text{ Hz}$ 1.35(3)t $J = 7.5 \text{ Hz}$	1.30(3)s	1.52(3)s	18.8 ± 1
3c^{b)}	0.02(3)s 0.38(3)s	0.80(1)dq $J = 7.5 \text{ Hz}$ 0.95(1)dq $J = 7.5 \text{ Hz}$ 1.13(3)t $J = 7.5 \text{ Hz}$	1.80(1)dq $J = 7.5 \text{ Hz}$ 2.08(1)dq $J = 7.5 \text{ Hz}$ 1.18(3)t $J = 7.5 \text{ Hz}$	1.26(3)s	2.50(3)s	25.0 ± 1

a) In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. – b) In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. – c) C_5H_5 4.21 (5) s.

Die ^{11}B -NMR-Signale der π -Komplexe **2a**, **b** und **3c** sind mit bekannten Übergangsmetall-Amino-diorgano-boran- π -Komplexen in guter Übereinstimmung^{2-6,20}. Alle Signale sind gegenüber dem freien Liganden signifikant hochfeldverschoben ($\Delta\delta = -25 \text{ ppm}$ für **2a** und **b**, -18 ppm für **3c**). Eine Hochfeldverschiebung wird bei einer tetrahapto-Anordnung unter Beteiligung der BN-Gruppe als ein zur $\text{C}=\text{C}$ -Einheit isoelektronisches Atompaar gefordert.

Während die Verbindungen **2a**, **b** und **3c** mit **1** als 4π -Elektronendonator 18-Elektronen-Komplexe sind, handelt es sich bei **3a** um ein 16-Elektronensystem. Der durch ein starkes ESR-Signal ausgewiesene Paramagnetismus von **3a** dürfte auf der einfachen Besetzung von zwei e_g -Orbitalen bei tetraedrischer Koordination im d^8 -System beruhen und steht in Übereinstimmung mit Bis(1,5-cyclooctadien)eisen(0)²¹⁾.

Nach Komplexierung des Liganden **1** mit Fe, Co oder Ni (**2a**, **b** bzw. **3c**) treten in den ¹³C-NMR-Spektren²²⁾ starke Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta_C = -50$ bis -100 ppm) der Signale der an der π -Bindung zum Übergangsmetall beteiligten Atome C-3 und C-4 auf (Atombezeichnungen in Formel **1**). Außerdem sind die Signallagen der Atome C-6 und C-7 wenig, jedoch signifikant verschoben. Das C-Atom der NCH₃-Gruppe wird etwas entschirmt ($\Delta\delta = +4.5$ ppm in **2a** und **b** und $+2$ ppm in **3c**). Im Gegensatz zu **1** sind die zwei Methylgruppen am Si-Atom in den π -Komplexen diastereotop. Die Resonanz einer der Methylgruppen wird deutlich tieffeldverschoben ($\Delta\delta \approx +7$ bis $+5$ ppm); die andere Resonanz, die durch die Komplexierung wenig beeinflusst wird ($\Delta\delta \leq 1$ ppm), wird hier provisorisch dem *exo*-C-7-Atom zugeordnet.

Tab. 2. ¹³C-NMR-Daten von **1** und der 1,2,5-Azasilaborolin-Liganden von **2a**, **b** und **3c**

	C-3	C-4	C-6	C-7 (<i>exo</i>)	C-8 (<i>endo</i>)	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
1 ^{a)}	150.05 (s)	^{c)} 159.0 ^{b)} bei -60°C	28.36 (q)	-3.63 (q)		13.10 (q)	22.38 (t)	14.56 (q)	6 ± 1 (breit)	8.42 (q)
2a ^{a)}	66.3 (s)	103.4 ^{b)} (breit) bei -20°C	32.9 (q)	-4.5 ^{d)} (q)	3.9 ^{d)} (q)	12.8 (q)	22.1 (t)	16.6 (q)	≈ 2.7 (breit)	11.5 (q)
2b ^{a)}	50.5 (s)	93.4 ^{b)} (breit) bei -60°C	32.8 (q)	-2.6 ^{d)} (q)	3.2 ^{d)} (q)	14.1 (q)	23.0 (t)	16.8 (q)	≈ 5 (breit)	12.5 (q)
3c ^{b)}	81.5 (s)	110.8 ^{b)} (breit) bei -20°C	30.08 (q)	-3.13 ^{d)} (q)	1.01 ^{d)} (q)	13.21 (q)	22.45 (t)	14.87 (q)	5.4 (breit)	9.55 (q)

^{a)} In C₆D₆. - ^{b)} In [D₃]Toluol. - ^{c)} Im Normalspektrum (bei 20°C) nicht zu beobachten wegen ¹J(¹³C, ¹¹B) (sehr breit). - ^{d)} Wahrscheinliche Zuordnung der *exo*- und *endo*-C-Atome.

Röntgenstrukturanalyse von **2a** *)

Ein quaderförmiger Kristall der Abmessungen $0.15 \times 0.3 \times 0.3$ mm wurde unter Inertgas in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Eine Drehkristallaufnahme auf dem Syntex-R 3-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) lieferte einen Satz von 10 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. Nach jeweils 100 Reflexen erfolgte die Messung von drei Referenzreflexen, nach deren Intensitätsabnahmen von 3% der Datensatz korrigiert wurde. Nach 1000 gesammelten Reflexen wurde die Orien-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50038, des Autors (G. S.) und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

tierungsmatrix neu bestimmt. Eine empirische Absorptionskorrektur erfolgte mit Hilfe des SHELXTL-Programms, wozu die Intensitäten von 4 Reflexen unter verschiedenen Azimutwinkeln in 10°-Schritten vermessen wurden und damit ein Ellipsoid nach mehreren Verfeinerungszyklen von 6 Parametern der Kristallform angenähert wurde. Nach diesen Parametern wurde der gesamte Datensatz korrigiert.

Die Lageparameter aller Atome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, konnten durch direkte Methoden des SHELXTL-Programms auf dem NOVA 3/12-Computer von Data General ermittelt und verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und als starre Gruppen verfeinert, die Temperaturparameter isotrop bei $U = 0.08$ festgehalten.

Tab. 3. Kristall- und Strukturdaten von **2a**

Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$	
$a = 1059.9$ (5), $b = 1306.9$ (8), $c = 1268.0$ (6) pm	
$\beta = 94.15$ (4)°, $V = 1.752$ (2) · 10 ⁹ pm ³	
$d_{\text{ber.}} = 1.27$ g · cm ⁻³ , $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 9.3$ cm ⁻¹ , $F_{000} = 703.9$	
Anzahl der gemessenen unabhängigen Reflexe	3119
Anzahl der beobachteten Reflexe [$F_{\text{obs}} \geq 2.5\sigma_F$]	2332
Scanbreite in ω [°] 0.8, Scanbereich in 2θ [°] 3–60	
Meßzeit, variabel 2–20°/min	
Minimum bei $I < 150$ counts/s, Maximum bei $I > 2500$ counts/s	
Peak: Untergrund-Verhältnis	1 : 1
Maximale Restelektronendichte	0.47e/Å ³
$R_w = 0.039$, $R = 0.050$	

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

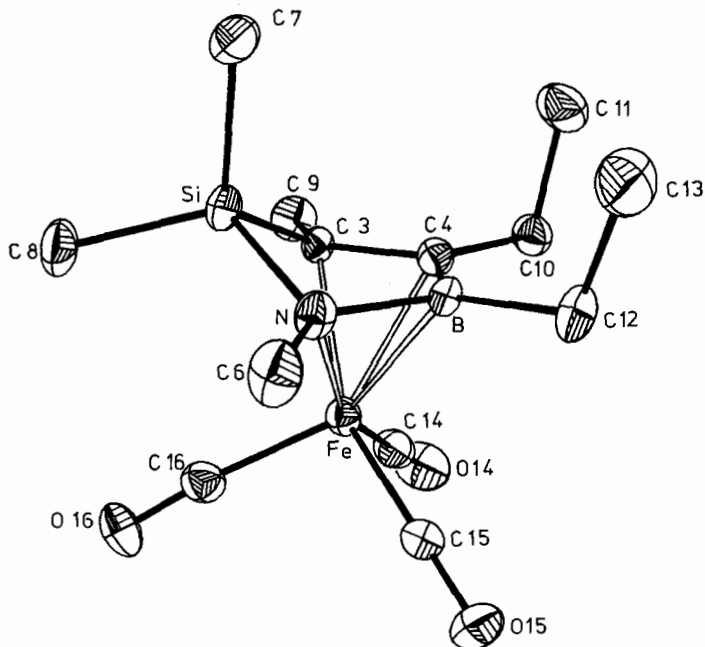
Tab. 4. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ für **2a** (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe	0.92853(5)	0.73923(4)	0.00385(4)	0.0527(3)	0.0396(3)	0.0455(3)	0.0010(3)	0.0054(2)	-0.0009(3)
Si	0.6748(1)	0.6834(1)	0.0366(1)	0.055(1)	0.035(1)	0.059(1)	-0.001(1)	0.010(1)	-0.007(1)
N	0.7455(3)	0.7924(2)	0.1027(2)	0.061(2)	0.046(2)	0.050(2)	-0.009(2)	0.012(2)	-0.005(2)
B	0.8007(4)	0.8565(3)	0.0225(3)	0.035(2)	0.035(3)	0.044(3)	-0.001(2)	0.008(2)	-0.003(2)
C(3)	0.8094(3)	0.6805(3)	-0.0442(3)	0.048(2)	0.025(2)	0.034(2)	-0.007(2)	0.004(2)	0.000(2)
C(4)	0.8422(3)	0.7866(3)	-0.0651(3)	0.041(2)	0.050(3)	0.052(2)	0.003(2)	0.007(2)	0.003(2)
C(6)	0.7017(4)	0.8347(3)	0.2041(3)	0.087(3)	0.076(3)	0.066(3)	-0.014(3)	0.034(3)	-0.013(3)
C(7)	0.5219(4)	0.7168(3)	-0.0340(4)	0.062(3)	0.063(3)	0.093(4)	0.002(3)	0.003(3)	-0.011(2)
C(8)	0.6510(4)	0.5695(3)	0.1217(4)	0.074(3)	0.058(3)	0.098(4)	0.022(3)	0.012(3)	-0.014(2)
C(9)	0.8456(4)	0.5937(3)	-0.1152(3)	0.086(3)	0.050(3)	0.079(3)	-0.014(3)	0.002(3)	0.008(2)
C(10)	0.9060(3)	0.8209(3)	-0.1638(3)	0.050(3)	0.059(3)	0.061(3)	0.008(3)	0.017(2)	0.001(2)
C(11)	0.8108(4)	0.8358(4)	-0.2567(3)	0.091(4)	0.107(4)	0.061(3)	0.022(3)	0.008(3)	-0.003(3)
C(12)	0.8079(4)	0.9764(3)	0.0275(4)	0.067(3)	0.042(3)	0.080(3)	-0.003(3)	0.014(3)	-0.009(2)
C(13)	0.6888(5)	1.0267(4)	-0.0211(5)	0.100(4)	0.049(3)	0.174(6)	-0.003(4)	0.011(4)	0.012(3)
C(14)	1.0679(4)	0.7098(3)	0.0224(3)	0.067(3)	0.074(3)	0.067(3)	0.006(2)	-0.002(2)	0.001(3)
C(15)	1.0051(4)	0.8376(3)	0.1613(3)	0.061(3)	0.065(3)	0.055(3)	0.010(2)	-0.003(2)	-0.003(2)
C(16)	0.9375(4)	0.6357(3)	0.1788(3)	0.066(3)	0.062(3)	0.051(3)	-0.002(2)	0.001(2)	-0.003(2)
O(14)	1.1582(3)	0.6900(3)	-0.0185(3)	0.067(2)	0.149(3)	0.085(2)	-0.002(2)	0.018(2)	0.024(2)
O(15)	1.0550(3)	0.9007(2)	0.2117(2)	0.108(3)	0.071(2)	0.094(3)	-0.009(2)	-0.030(2)	-0.026(2)
O(16)	0.9530(3)	0.5735(2)	0.2415(2)	0.117(3)	0.076(2)	0.086(2)	0.040(2)	-0.003(2)	0.000(2)

Die Röntgenstrukturanalyse von **2a** belegt die tetrahapto-Bindung von **1** an den Fe(CO)₃-Rest, wobei die Ebene C(3)–C(4)–B–N eine butadien-analoge Wechselwirkung mit dem Eisen eingeht. Das Si-Atom ist um 82.5 pm über dieser Ebene angeordnet, wobei der Diederwinkel [N–Si–C(3)]–[N–B–C(4)–C(3)] 39.1° beträgt. Der

Tab. 5. Wichtige Bindungsabstände und Winkel der Verbindung **2a** (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte)

Abstände (pm)					
		Fe - N	209.2(3)	Si - N	179.0(3)
Fe - C(14)	176.4(4)	Fe - B	215.4(4)	Si - C(3)	181.7(4)
Fe - C(15)	177.8(4)	Fe - C(3)	212.8(3)	B - N	147.2(5)
Fe - C(16)	181.0(4)	Fe - C(4)	213.1(3)	B - C(4)	152.8(5)
				C(3) - C(4)	145.9(5)
Winkel [°]					
C(14) - Fe - C(15)	92.2(2)	C(3) - Si - N	87.8(2)		
C(15) - Fe - C(16)	100.0(2)	Si - C(3) - C(4)	106.8(2)		
C(14) - Fe - C(16)	97.3(2)	C(3) - C(4) - B	110.6(3)		
Ebenen:		B - N - Si	107.7(2)		
E[N-B-C(4)-C(3)]-E[Si-N-C(3)] =	39.1°				

Abb. 1. Molekülstruktur von **2a**

Abstand des Eisens zur C(3)–C(4)–B–N-Ebene zeigt, daß alle vier Atome im vergleichbaren Maße an der Wechselwirkung teilhaben. Von besonderem Interesse sind die Fe–B- und Fe–N-Abstände. Der größere Kovalenzradius des Bors gegenüber dem Stickstoff bedingt einen geringfügig längeren Abstand zum Eisen (215.4/209.2 pm). Der B–N-Abstand entspricht mit 147.2 pm dem in η^5 -Azaboroliny-Komplexen^{3,5}. Die Bindungsverhältnisse im Fe(CO)₃-Fragment sind als normal zu bezeichnen. Ebenfalls ohne Besonderheiten sind die Strukturparameter in den Ringsubstituenten.

G. S. dankt dem *Landesamt für Forschung in Nordrhein-Westfalen* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn Ing. grad. D. Bläser gilt unser Dank für die Mithilfe bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Messungen wurden in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. – Massenspektren: Varian MAT CH5 für fest und flüssig, Gase: CEC-103-C-Gerät. – IR-Spektren: PE 521. – Kernresonanzspektren: Varian XL 100, XL 200, Bruker WP 80. – Analysen: Analytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen sowie Firma Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr.

Die Metallatomsynthesen wurden in einer Metallverdampfungsanlage VSP 201 der Firma PLANER durchgeführt.

Tricarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaborolin)eisen (**2a**): Man erhitzt in 50 ml Mesitylen 4.2 g (11.5 mmol) Nonacarbonyldieisen und 7.0 g (35.9 mmol) **1** etwa 2 h auf 165 °C (Rückfluß). 720 ml (93%) CO werden frei. Nach Filtrieren der dunkelroten Lösung von wenig schwarzem Unlöslichen engt man das Filtrat bei 10^{-3} Torr/20–40 °C ein, sublimiert den Rückstand (60 °C/ 10^{-3} Torr) und erhält 6.5 g (84%) orangerotes **2a**; Schmp. 189–190 °C (Zers.). **2a** ist in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie in Ethern und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Die Verbindung wird aus sehr kaltem Pentan (–80 °C) kristallin gewonnen.

C₁₃H₂₂BFeNO₃Si (335.1) Ber. C 46.58 H 6.62 Fe 16.67 N 4.18 Si 8.39
Gef. C 46.25 H 6.70 Fe 16.51 N 4.11 Si 8.35 Molmasse 335 (MS)

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -4,5-diethyl-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaborolin)cobalt (**2b**): 1.0 g (5.7 mmol) (Cyclopentadienyl)diethylencobalt^{11,12} und 2.76 g (14.1 mmol) **1** entwickeln bei 40–50 °C zügig in 40 min 218 ml (85%) Ethylen. Die rotbraune Suspension wird dunkelgrün. Man destilliert bei 10^{-3} Torr 1.7 g überschüssiges **1** bei ≈ 20 °C ab, sublimiert den Rückstand (40–50 °C/ 10^{-3} Torr) und erhält 1.6 g (89%) dunkelgrünes, wachsartiges **2b**.

C₁₅H₂₇BCoNSi (319.1) Ber. C 56.47 H 8.52 B 3.39 Co 18.46 N 4.39 Si 8.81
Gef. C 56.32 H 8.38 B 3.42 Co 18.63 N 4.41 Si 8.71
Molmasse 319 (MS)

Bis(η^4 -4,5-diethyl-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaborolin)eisen (**3a**): In dem 5-l-Reaktionskolben des Metallverdampfungsgerätes werden 5.0 g (25.7 mmol) **1** in 35 ml Methylcyclohexan rotierend auf –130 °C abgekühlt (Petrolether/fl. N₂). Nach Evakuieren (10^{-4} Torr) wird aus einem Alumina-Zement-Tiegel im Zentrum des Kolbens, in den eine aus mehreren Windungen Wolframdraht bestehende Heizung eingebettet ist, Eisen verdampft. An der Kolbenwandung beginnt dabei sofortige Umsetzung mit dem gelösten **1** unter Rotbraunfärbung. Man verdampft so lange Eisen, bis dieses überschüssig im Reaktionsgemisch, erkenntlich am schwarzen Niederschlag, vorliegt (ca. 45 min). Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das gesamte Reaktionsgut mit Stickstoff

durch eine Metallkanüle aus dem Kolben gedrückt. Man frittet vom Niederschlag ab und erhält eine klare, dunkelrotbraune Lösung, die i. Vak. vom Lösungsmittel befreit wird. Aus dem Rückstand sublimieren bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr dunkelrote Kristalle von **3a**. Ausb. 3.5 g (61%, bez. auf **1**).

$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{Si}_2$ (446.2) Ber. C 53.84 H 9.94 N 6.28 Fe 12.52
Gef. C 52.90 H 9.73 N 5.93 Fe 12.38 Molmasse 446 (MS)

Bis(η^4 -4,5-diethyl-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaborolin)nickel (**3c**)

a) 1.36 g (6.2 mmol) (*all-trans*-1,5,9-Cyclododecatrien)nickel¹³ und 5.74 g (29.4 mmol) **1** erhitzt man 4 h auf $70-80^\circ\text{C}$. Nach Abdestillieren bei 10^{-3} Torr/ 20°C von 4.1 g farbloser Flüssigkeit [CDT und **1** (GC)] sublimiert man den festen Rückstand bei $20-40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr und erhält 2.1 g (78%) orangerotes, festes **3c** (Zers. $> 90^\circ\text{C}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_2\text{NiSi}_2$ (449.1) Ber. C 53.49 H 9.89 B 4.81 N 6.23 Ni 13.07 Si 12.51
Gef. C 53.38 H 10.04 B 4.75 N 6.32 Ni 13.07 Si 12.28
Molmasse 448 (MS)

b) Man verfährt analog wie für **3a** beschrieben und erhält 4.0 g rotbraunes **3c** (69%, bez. auf **1**).

- 1) 52. Mitteilung von R. K. über Borverbindungen; 51. Mitteil.: R. Köster und G. Seidel, *Angew. Chem.* **93**, 1009 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 972 (1981).
- 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) S. Amirkhalili, U. Höhner und G. Schmid, *Angew. Chem.* **94** (1982), im Druck; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21** (1982), im Druck.
- 7) R. Köster und G. Seidel, unveröffentlicht, 1981.
- 8) R. Köster, G. Seidel, R. Boese und C. Krüger, unveröffentlicht, 1980/1981.
- 9) G. Schomburg und A. Deege, Mülheim/Ruhr, HPLC-Trennung.
- 10) R. Köster und W. Schüßler, unveröffentlicht, 1981.
- 11) K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* **19**, 97 (1981), dort S. 114.
- 12) D. Habermann, Dissertation, Univ. Bochum 1980.
- 13) B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 1 (1966).
- 14) R. A. Schunn, *Inorg. Synth.* **15**, 5 (1974).
- 15) Die Massenspektren wurden mit Herrn Dr. D. Henneberg, Mülheim/Ruhr, diskutiert.
- 16) G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **92**, 58 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 52 (1980).
- 17) A. G. Brook, F. Abdesaken, G. Gutekunst, R. Krishna Kallurg und B. Gutekunst, *Chem. Eng. News* **54**, 18 (1981).
- 18) N. Wiberg und G. Preiner, *Angew. Chem.* **89**, 343 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 328 (1977).
- 19) W. Clegg, K. Klingebiel, S. Pohlmann, G. M. Sheldrick und P. Werner, *Angew. Chem.* **93**, 390 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 383 (1981).
- 20) G. Schmid, *Chem. Ber.* **103**, 528 (1970).
- 21) R. Mackenzie und P. Timms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 650.
- 22) Diskussion der ^{13}C -NMR-Spektren mit Herrn Dr. R. Mynott, Mülheim/Ruhr.

[224/81]