

Azaboroliny-Komplexe, VII¹⁾**Präparative und strukturelle Untersuchungen an η -1,2-Azaboroliny-Komplexen des Titans, Vanadins, Eisens und Cobalts**

Günter Schmid*, Saeid Amirghalili, Uwe Höhner, Detlef Kampmann und Roland Boese

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

Eingegangen am 22. März 1982

1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium reagiert mit FeBr₂ und CoBr₂ zu den Sandwichkomplexen Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η -1,2-azaboroliny)isen (3) und -cobalt (4). Mit TiBr₄ erhält man Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η -1,2-azaboroliny)titan-dibromid (5). Der Sandwichkomplex Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η -1,2-azaboroliny]vanadin (6) bildet sich aus neutralem 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)- Δ^3 -1,2-azaborolin und Vanadinatomen bei $-130^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. Anhand von NMR- und Röntgenstrukturuntersuchungen kann gezeigt werden, daß die kürzlich dargestellten Sandwichverbindungen Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η -1,2-azaboroliny]isen (1) und -cobalt (2) ebenso wie 3 je 2 Isomere bilden, die als gleichläufige (1a, 2a, 3a) bzw. gegenläufige Konformationen (1b, 2b, 3b) zu beschreiben sind*). Gleiche Verhältnisse werden für 4, 5 und 6 angenommen. Das Isomere 6 wurde ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Azaboroliny Complexes, VII¹⁾**Preparative and Structural Studies on η -1,2-Azaboroliny Complexes of Titanium, Vanadium, Iron, and Cobalt**

1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium reacts with FeBr₂ and CoBr₂ to give the sandwich complexes bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η -1,2-azaboroliny)iron (3) and -cobalt (4), respectively. With TiBr₄ bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η -1,2-azaboroliny)titanium dibromide (5) can be isolated. The sandwich complex bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η -1,2-azaboroliny]vanadium (6) is formed from neutral 2-methyl-1-(trimethylsilyl)- Δ^3 -1,2-azaboroline and vanadium atoms at $-130^\circ\text{C}/10^{-4}$ torr. By means of NMR and X-ray investigations, it can be shown that the recently synthesized sandwich compounds bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η -1,2-azaboroliny]iron (1) and -cobalt (2) as well as 3 each form 2 isomers which are to be described as clockwise (1a, 2a, 3a) and anti-clockwise conformations (1b, 2b, 3b), respectively**). The same conditions are assumed for 4, 5, and 6. The staggered isomer 6 has also been characterized by X-ray diffraction methods.

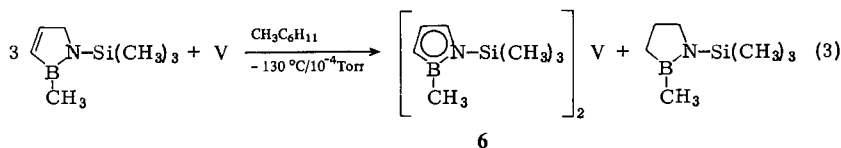
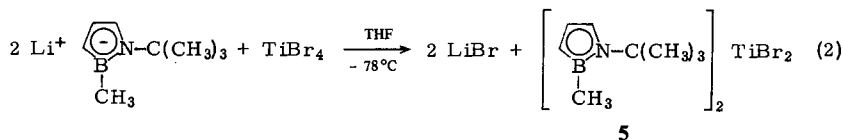
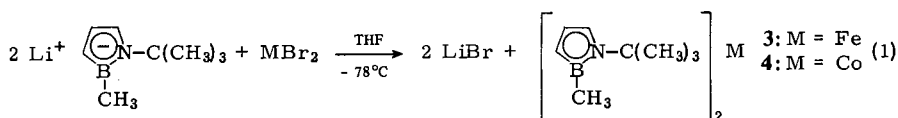
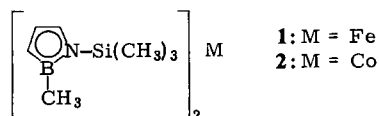
Kürzlich berichteten wir über die ersten 1,2-Azaboroliny-Sandwichkomplexe des Eisens und Cobalts^{1,2)}. Die Synthese von Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η -1,2-azaboro-

*) „Gleichläufig“ bedeutet, daß die Atomfolge in beiden Ringen gleich, „gegenläufig“, daß die Atomfolge in entgegengesetzter Richtung verläuft.

**) „clockwise“ means that the atomic sequence in both rings is the same, „anti-clockwise“ that the atomic sequence is opposite.

linyl]eisen (**1**) und -cobalt (**2**) gelang sowohl durch die sog. Metallatomsynthese aus dem neutralen 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)- Δ^3 -1,2-azaborolin und Metalldampf²⁾ als auch durch Umsetzung des 1,2-Azaborolinyl-Anions mit den Metallbromiden¹⁾. Die Komplexe **1** und **2** bilden je zwei Isomere, die sich durch fraktionierende Sublimation trennen lassen. Röntgenstrukturuntersuchungen an allen 4 Isomeren ergaben, daß je eine gleichläufige (**1a**, **2a**) und eine gegenläufige Form (**1b**, **2b**) existiert, wobei **1a** und **2a** in gestaffelter, **1b** und **2b** in ekliptischer Form auftreten.

Die Synthesen von Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η -1,2-azaborolinyl)eisen (**3**), -cobalt (**4**), Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η -1,2-azaborolinyl)titan-dibromid (**5**) aus den Metallbromiden und dem 1,2-Azaborolinyl-Anion sowie von Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η -1,2-azaborolinyl]vanadin (**6**) durch Metallatomsynthese zeigen nun, daß bei Anwendung der geeigneten Methode eine breite Variation sowohl bezüglich der Übergangsmetalle als auch der Ringsubstituenten möglich scheint.



Präparative Ergebnisse

Die Darstellung der Komplexe **3** und **4** gelingt in Analogie zu den Synthesen von **1** und **2** aus dem Li-Salz des 1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyl-Anions und den Metallbromiden.

Das hellrote, nadelförmig kristallisierende **3** gewinnt man in 24proz., das grüne **4** in 84proz. Ausbeute in Form dünner Plättchen.

Die Umsetzung des Li-Salzes mit Titan-tetrabromid unter gleichen Bedingungen führt in geringen Ausbeuten zum hellroten Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η -1,2-azaborolinyl)-titan-dibromid (**5**).

Vanadinatome reagieren mit neutralem 2-Methyl-1-(trimethylsilyl)- Δ^3 -1,2-azaborolin bei -130°C in Methylcyclohexan zu braunem **6**.

Wie schon bei der Metallatomsynthese von **1** und **2** beobachtet, wird ein Drittel des eingesetzten 1,2-Azaborolins zum 1,2-Azaborolidin hydriert. Die Umsetzung selbst läuft in bezug auf eingesetztes Azaborolin quantitativ ab, doch treten beim Isolieren von **6** durch Sublimation große Verluste auf, so daß die Ausbeute bei nur 10% liegt.

Spektroskopische Untersuchungen

Massenspektren

Während die Massenspektren von **1** und **2** die Molekülpeaks mit je 100% rel. Intensität zeigen²⁾, weist der Molekülpeak von **3** bei $m/e = 328$ 50%, derjenige von **4** bei $m/e = 331$ nur 4% rel. Intensität auf. Die Fragmentierung von **3** und **4** verläuft nahezu gleichartig. Beide Komplexe verlieren nacheinander die $C(CH_3)_3$ -Gruppen (**3**: m/e 271, 214; **4**: m/e 274, 217). Charakteristisch ist ferner das Auftreten des Ligand-Ions bei $m/e = 136$ im Spektrum von **3** und **4**. Die übrigen, durch Fragmentierung der Ringe gebildeten Peaks, stehen nicht im Zusammenhang mit dem Abbau der Sandwichkomplexe und sollen deshalb hier nicht diskutiert werden. Mit 18% rel. Intensität wird der Molekülpeak von **6** bei $m/e = 355$ registriert. Der Halbsandwich (M – Ring)⁺ bei $m/e = 203$ wird mit 8% und das Ringion selbst bei $m/e = 152$ mit 40% Intensität gemessen. Basispeak ist bei $m/e = 73$ die $Si(CH_3)_3^+$ -Gruppe.

Auch das Massenspektrum des Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η -1,2-azaborolinyl)titanidbromids (**5**) weist bei $m/e = 478$ den Molekülpeak auf, allerdings nur mit einer rel. Intensität < 1%. Charakteristische Fragmente finden sich bei $m/e = 342$ (M – Ring)⁺ (< 1%) sowie als Basispeak das Ringion bei $m/e = 136$ (100%). Die Ringfragmente gleichen weitgehend denen in den Spektren von **3** und **4**. Ein sehr intensitätsschwacher Peak bei $m/e = 206$ kann dem $TiBr_2^+$ zugeordnet werden. Während die beobachteten Isotopenmuster bei den stärkeren Signalen mit den berechneten gut übereinstimmen, ist die Isotopenverteilung bei den Peaks < 1% nicht mehr erkennbar. Den angegebenen Peaks liegen die Isotope größter Häufigkeit zugrunde.


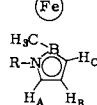

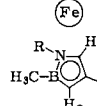
NMR-Spektren

Wie die Sandwich-Komplexe **1** und **2**²⁾ bilden auch die *tert*-butylsubstituierten Derivate **3** und **4** je eine gleichläufige und eine gegenläufige Form. Die röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen an den diamagnetischen Komplexen **1a** und **1b** (s. unten) erlauben nun auch eine sichere Zuordnung der ¹H-NMR-Signale zu den einzelnen Isomeren bei **3**.

Da die Cobaltkomplexe **2** und **4** sowie der Vanadinkomplex **6** paramagnetisch sind, liegen keine Kernresonanzdaten vor. Doch belegen auch hier die Röntgenstrukturanalysen an **2**, daß gleichläufige (**2a**) und gegenläufige Isomere (**2b**) gebildet werden. Gleiches ist deshalb auch von **4** anzunehmen. In Tab. 1 sind die ¹H- und ¹¹B-NMR-Daten von **1a**, **1b**, **3a** und **3b** zusammengestellt.

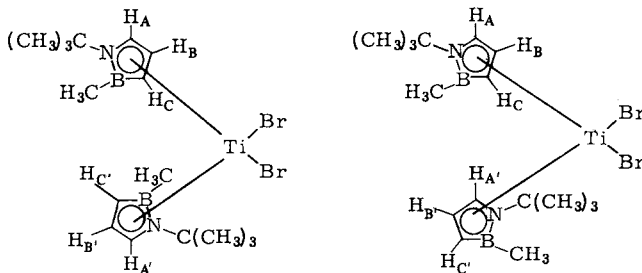
Während sich die Ringprotonensignale von **1a**²⁾ und **3a** bzw. **1b**²⁾ und **3b** weitgehend entsprechen, fällt der relativ große Unterschied in der chemischen Verschiebung der ¹¹B-Signale bei **1** und **3** auf. Die $Si(CH_3)_3$ -substituierten Komplexe **1a** und **1b** zeigen Signale bei $\delta = 22 \pm 1$. Demgegenüber beobachtet man bei den *tert*-butylsubstituierten Verbindungen **3a** und **3b** eine Hochfeldverschiebung um ca. 10 ppm. Dieser Effekt

Tab. 1. Kernresonanzdaten von **1a**, **b** und **3a**, **b** (δ -Werte, gegen TMS bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in C_6D_6)

Verbindung	R	^1H			B-CH ₃	^{11}B	
		H _A	H _B	H _C		Si(CH ₃) ₃ / C(CH ₃) ₃	
 1a	Si(CH ₃) ₃	4.87 (1) s	4.34 (1) d $J = 2 \text{ Hz}$	3.80 (1) d $J = 2 \text{ Hz}$	0.94 (3) s	0.10 (9) s	22 ± 1
 3a	C(CH ₃) ₃	4.75 (1) s	4.30 (1) d $J = 2 \text{ Hz}$	3.64 (1) d $J = 2 \text{ Hz}$	1.04 (3) s	1.02 (9) s	13.2 ± 0.5
 1b	Si(CH ₃) ₃	5.18 (1) s	4.75 (1) d $J = 2 \text{ Hz}$	3.48 (1) d $J = 2 \text{ Hz}$	0.88 (3) s	0.08 (9) s	22 ± 1
 3b	C(CH ₃) ₃	5.05 (1) s	4.50 (1) d $J = 2 \text{ Hz}$	3.33 (1) d $J = 2 \text{ Hz}$	0.96 (3) s	0.99 (9) s	11.9 ± 0.5

kann auf eine stärkere Entschirmung der Boratome in **1** durch $p_\pi d_\pi$ -Bindungsanteile in der N-Si-Bindung zurückgeführt werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η -1,2-azaborolinyl)titan-dibromid (**5**) deutet das Vorliegen komplexerer Isomerieverhältnisse an, als dies bei **1** der Fall ist. Nimmt man wie in den Sandwichkomplexen **1**–**4** auch bei **5** zwei entsprechende Isomere an, so besitzen diese je 6 verschiedene Ringprotonen, da die Boratome die Äquivalenz von H_A, H_B und H_C in den beiden Ringen aufheben. Dies wird aus den Strukturvorschlägen für die beiden Isomeren deutlich (Abb. 1).

Abb. 1. Strukturvorschlag für zwei Isomere von **5**

Somit sollten allein beim Vorliegen dieser beiden Isomeren 12 verschiedene Ringprotonen-Signale auftreten. In dem analytisch und massenspektrometrisch charakterisierten **5** werden sowohl für die Ringprotonen als auch für die B-CH₃- und C(CH₃)₃-Protonen komplizierte Multipletts gefunden, deren Entschlüsselung gegenwärtig nicht gelingt. Ebenso konnten präparativ bislang keine reinen Isomeren für Strukturuntersuchungen erhalten werden.

Über die *ESR-Spektren* der paramagnetischen Cobalt- und Vanadinkomplexe **2**, **4** und **6** berichten wir gesondert an anderer Stelle.

Röntgenstrukturuntersuchungen *)

Zur eindeutigen Klärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse in den 1,2-Azaborolinylnyl-Sandwichkomplexen fertigten wir Röntgenstrukturanalysen der beiden Eisenverbindungen **1a** und **1b** sowie des Cobaltkomplexes **2b** an. Nachdem die Struktur der Cobaltverbindung **2a** kürzlich von uns beschrieben wurde¹⁾, können nunmehr vergleichende Betrachtungen an beiden Isomerenpaaren vorgenommen werden. Zusätzlich gelang die Lösung der Molekülstruktur der Vanadocen-analogen Verbindung **6**. Allerdings konnten wir hier das vermutete 2. Isomere noch nicht kristallin isolieren.

Die Molekülstrukturen von **1a**, **2a** und **6** bzw. **1b** und **2b** sind in Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Die gleichläufigen Isomeren in Abb. 2 sowie die gegenläufigen Isomeren in Abb. 3 sind jeweils isostrukturell.

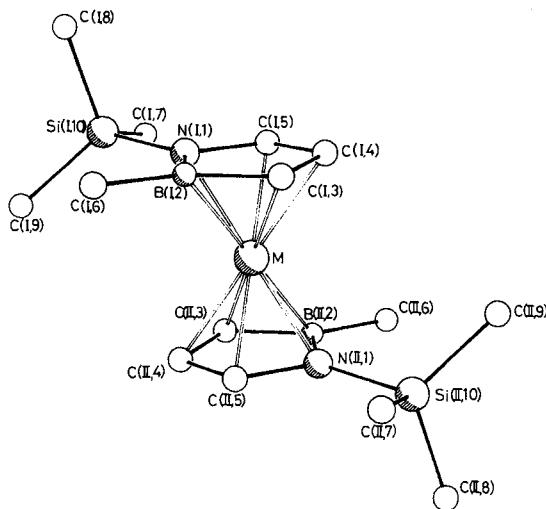


Abb. 2. Molekülstruktur der Verbindungen **1a** ($M = Fe$), **2a** ($M = Co$) und **6** ($M = V$)

Der Tatsache, daß die Azaborolinylnylringe einmal gleichläufig (**a**) und in den Strukturen **b** mit verschiedenen Seiten (gegenläufig) das Metall koordinieren, ist nur statistische Bedeutung zuzumessen (50:50). Ist nämlich einer der Ringe im Verlauf der Synthese an das Metall gebunden, besteht nur 50% Wahrscheinlichkeit, daß der 2. Ring dieselbe Seite zur Bindung benutzt. Dagegen liegen dem Befund, daß im Fall gleichartiger Atomfolge in beiden Ringen eine gestaffelte Anordnung resultiert, im anderen Fall die ekliptische Form bevorzugt wird, sterische Faktoren zugrunde. In beiden Isomerenarten finden die Liganden eine bestmögliche Anordnung zueinander. Diese besonderen räumlichen Verhältnisse können aus den Abb. 4 und 5 ersehen werden.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50180, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

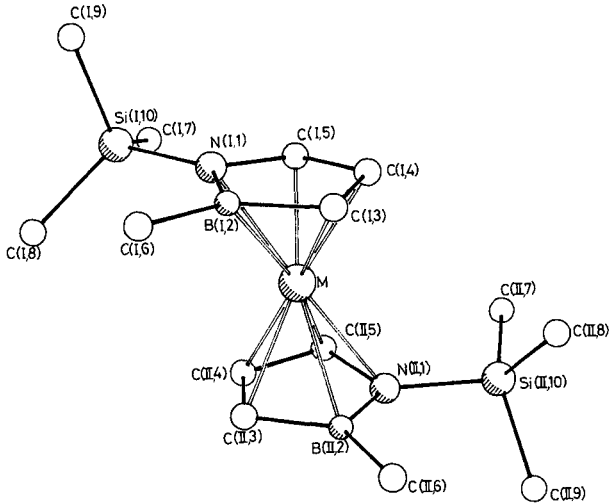


Abb. 3. Molekülstruktur der Verbindungen **1b** ($M = \text{Fe}$) und **2b** ($M = \text{Co}$)

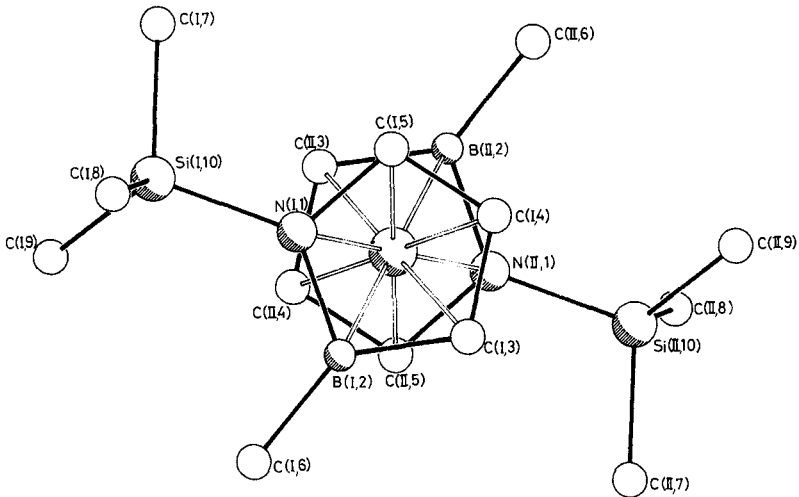
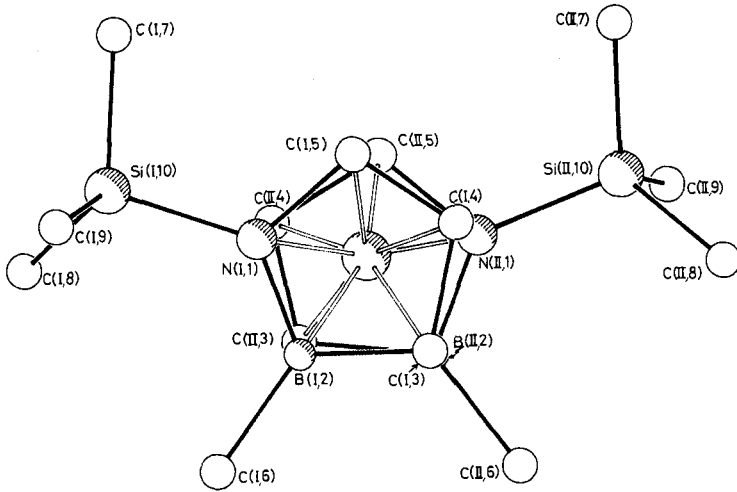
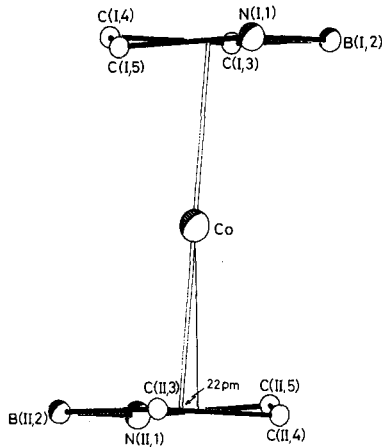


Abb. 4. Projektion der Strukturen von **1a**, **2a** und **6**

Abb. 6 zeigt einen weiteren interessanten Befund. Während sich in den Eisenkomplexen **1a** und **1b** ebenso wie in der Vanadinverbindung **6** das Metallatom exakt über den Ringmitten befindet (innerhalb der Standardabweichungen), sind die Ringe in den Komplexen **2a** und **2b** gegenüber dem Cobalt so versetzt, daß dieses um ca. 20 pm in Richtung der drei Kohlenstoffatome verschoben ist. Wir interpretieren diesen Befund mit dem Bestreben des Cobalts, der erhöhten Elektronendichte am Stickstoff und damit der 19-Elektronenkonfiguration auszuweichen. In Übereinstimmung mit diesen

Abb. 5. Projektion der Strukturen von **1b** und **2b**Abb. 6. Seitenansicht von **2a**

Beobachtungen stehen die unterschiedlichen Metall-Bor- und Metall-Stickstoff-Bindungs-längen in **1** und **2**. Die Fe-B-Bindungsabstände mit durchschnittlich 210–214 pm und die Fe-N-Abstände mit 201–202 pm in **1** korrespondieren mit den Kovalenzradien der beteiligten Atome und stimmen mit denen in anderen Azaborolynyleisen-Komplexen überein³. Dagegen sind die Co-B- und die Co-N-Bindungsabstände in **2a** und **2b** signifikant länger, während in den Metall-Kohlenstoff-Abständen keine nennenswerten Unterschiede zu **1** auftreten. Die Verlängerung der Co-B- und Co-N-Abstände resultiert aus der genannten Ringverschiebung und ist aus Abb. 6 gut ersichtlich.

Tab. 2. Wichtige Bindungswinkel ($^{\circ}$) in den Molekülen **1a**, **1b**, **2a**, **2b** und **6** (Standardabweichungen in Klammern)^{a)}

	1a	1b	2a	2b	6
N(1)–B(2)–C(3)	101(1)	105(4)	104(1)	108(2)	102.6(3)
B(2)–C(3)–C(4)	110(1)	107(3)	108(1)	106(3)	108.0(4)
C(3)–C(4)–C(5)	111(1)	112(3)	110(1)	111(2)	112.1(4)
C(4)–C(5)–N(1)	106(1)	106(2)	109(1)	107(2)	107.8(3)
C(5)–N(1)–B(2)	112(1)	112(2)	108(1)	110(2)	109.2(2)
N(1)–B(2)–C(6)	121(1)	125(1)	122(1)	124(2)	124.5(3)
C(3)–B(2)–C(6)	137(1)	130(3)	134(1)	130(3)	132.8(4)
B(2)–N(1)–Si(10)	129(1)	129(1)	132(1)	131(3)	129.7(2)
C(5)–N(1)–Si(10)	118(1)	120(1)	120(1)	120(2)	120.5(2)
N(1)–Si(10)–C(7)	107(1)	109(2)	108(1)	107(2)	107.7(1)
N(1)–Si(10)–C(8)	112(1)	107(1)	110(1)	106(1)	108.3(1)
N(1)–Si(10)–C(9)	107(1)	108(2)	107(1)	110(2)	109.8(1)

^{a)} Die Centrosymmetrie in **1a**, **2a** und **6** bedingt die Äquivalenz von Ring I und Ring II. Für **1b** und **2b** stellen die aufgelisteten Werte Durchschnittswerte aus Ring I und Ring II dar.

Tab. 3. Wichtige Bindungslängen (pm) in den Molekülen **1a**, **1b**, **2a**, **2b** und **6** (Standardabweichungen in Klammern)^{a)}

	1a	1b	2a	2b	6
M–N(1)	201(1)	202(5)	221(1)	221(3)	221.8(2)
M–B(2)	214(1)	210(4)	223(1)	221(8)	236.9(4)
M–C(3)	209(1)	210(2)	208(1)	213(4)	229.7(4)
M–C(4)	209(1)	207(1)	205(1)	205(2)	226.3(4)
M–C(5)	202(1)	203(3)	201(1)	202(3)	221.4(4)
N(1)–B(2)	150(2)	145(4)	143(2)	143(1)	147.6(4)
B(2)–C(3)	150(2)	156(3)	151(2)	152(2)	150.2(6)
C(3)–C(4)	143(2)	140(2)	136(2)	145(5)	137.3(8)
C(4)–C(5)	143(2)	147(3)	139(2)	144(1)	137.4(6)
C(5)–N(1)	146(1)	144(4)	141(2)	147(1)	142.0(4)
B(2)–C(6)	160(2)	161(7)	159(2)	165(1)	155.8(5)
N(1)–Si(10)	180(1)	179(2)	178(1)	180(1)	177.7(2)

^{a)} Die Centrosymmetrie in **1a**, **2a** und **6** bedingt die Äquivalenz von Ring I und Ring II. Für **1b** und **2b** stellen die aufgelisteten Werte Durchschnittswerte aus Ring I und Ring II dar.

Die Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen im gleichen Bereich wie in den entsprechenden Dicyclopentadienyl-Sandwichkomplexen. Diese betragen im Ferrocen etwa 203 und im Cobaltocen 210 pm⁴⁾. Die Aufweitung sämtlicher Metall-Ringatom-Abstände im Vanadinkomplex **6** ist auf die Größe des Vanadins zurückzuführen. Im Vanadocen betragen die V–C-Abstände durchschnittlich 230 pm⁴⁾. Die ungewöhnliche Aufweitung der Co–B- und Co–N-Bindungslängen in **2a** und **2b** wird beim Vergleich mit **6** nochmals deutlich, da erst hier Bindungslängen von 220–230 pm durch die Größe des Vanadins „normal“ sind. Wie Tab. 2 zeigt, stimmen analoge Bindungs-

Tab. 4. Kristall- und Strukturdaten von 1a, 1b, 2b und 6

	1a	1b	2b	6
Raumgruppe	$P2_1/n^a$	Cc (Nr. 9)	Cc (Nr. 9)	$P2_1/n^a$
Z	2	4	4	2
Zelldimensionen: a (pm)	771,6(3)	1419,8(10)	1428,1(9)	760,3(5)
b (pm)	1174,9(5)	1138,7(8)	1120,9(7)	1195,4(5)
c (pm)	1114,3(4)	1392,9(13)	1525,7(6)	1159,4(4)
β (°)	91,79(3)	114,81(6)	121,01(4)	93,13(4)
V (pm ³)	1.0097(7) · 10 ⁹	2.044(2) · 10 ⁹	2.093(2) · 10 ⁹	1.0521(9) · 10 ⁹
Dichte, ber. (g/cm ³)	1.19	1.19	1.15	1.12
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹)	8.5	8.5	9.2	5.63
Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator				
F_{000}	383.9	767.8	771.8	377.9
Anzahl der gemessenen unabhängigen Reflexe	1514	1651	1813	2595
Anzahl der beobachteten Reflexe ($F/\sigma(F) \geq 3$)	1184	1064	1496	1547
ω -Scan-Datensammlung, Scanbreite in ω (°)	0.9	0.7	0.7	0.7
Scanbereich in 2Θ (°)	3–50	3–60	3–50	2.5–55
Scangeschwindigkeit variabel (°/min)	2–15	1–5	2–10	1–10
(Minimum bei $I < 150$ counts/s, Maximum bei $I > 2500$ counts/s)				
Peak: Untergrundverhältnis	1:1	1:1	1:1	1:1
Verfeinerung R	0.078	0.072	0.065	0.058
R_w	0.053	0.055	0.052	0.039
Maximale Restelektronendichte (e/Å ³)	0.39	0.50	0.42	0.37
$R = \sum (F_o - F_c) / \sum F_o, R_w = \sum (F_o - F_c) / \sigma_F / (F_o / \sigma_F)$				

a) Die Raumgruppe wurde nicht in $P2_1/c$ (Nr. 14) transformiert wegen des großen monoklinen Winkels. Zelldimensionen in $P2_1/c$ für 1a: $a = 771,6(3)$, $b = 1174,9(5)$, $c = 1334,1(7)$ pm, $\beta = 123,47(4)^\circ$ für 6: $a = 760,3(5)$, $b = 1195,4(5)$, $c = 1354,4(8)$ pm, $\beta = 121,04(4)^\circ$

Tab. 5. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ für **1a** (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	0,5	1	0	0,090(2)	0,037(1)	0,050(1)	-0,005(1)	0,030(1)	-0,006(2)
Si(1,11,10)	0,2872(4)	1,0623(3)	0,2586(3)	0,079(3)	0,066(2)	0,055(2)	-0,008(2)	0,020(2)	-0,001(2)
N(1,11,1)	0,3793(12)	0,9655(6)	0,1529(7)	0,080(7)	0,024(6)	0,059(6)	0,006(4)	0,029(5)	-0,003(5)
B(1,11,2)	0,5495(17)	0,9039(11)	0,1595(11)	0,065(10)	0,059(9)	0,064(10)	0,019(8)	0,013(8)	-0,003(9)
C(1,11,3)	0,5358(20)	0,8299(9)	0,0501(12)	0,139(15)	0,034(7)	0,079(10)	-0,005(7)	0,063(10)	-0,011(9)
C(1,11,4)	0,3703(20)	0,8438(11)	-0,0078(11)	0,135(14)	0,061(10)	0,069(10)	-0,002(8)	0,044(10)	-0,039(10)
C(1,11,5)	0,2733(16)	0,9303(9)	0,0498(9)	0,139(12)	0,058(8)	0,034(7)	-0,017(6)	0,006(7)	-0,041(8)
C(1,11,6)	0,6842(14)	0,9233(10)	0,2688(10)	0,106(4)					
C(1,11,7)	0,2124(13)	0,9743(8)	0,3855(8)	0,090(4)					
C(1,11,8)	0,4443(13)	1,1708(9)	0,3109(9)	0,088(4)					
C(1,11,9)	0,0994(14)	1,1293(9)	0,1823(10)	0,102(4)					

Tab. 6. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ für **1b** (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	0,2699(2)	0	0,083(1)	0,053(1)	0,051(1)	0,008(1)	0,036(1)	0,022(2)
Si(1,10)	0,0201(4)	0,1599(4)	-0,2177(3)	0,094(4)	0,083(3)	0,066(3)	-0,004(3)	0,045(3)	0,015(3)
Si(11,10)	-0,1357(4)	0,3164(4)	0,1513(4)	0,118(4)	0,097(4)	0,098(4)	-0,006(3)	0,073(3)	0,007(3)
N(1,1)	0,0059(9)	0,2776(10)	-0,1388(8)	0,053(3)					
N(11,1)	-0,0382(9)	0,2449(10)	0,1259(9)	0,066(4)					
B(1,2)	0,0874(15)	0,3554(16)	-0,0646(14)	0,080(6)					
B(11,2)	0,0691(14)	0,2664(17)	0,1684(14)	0,084(5)					
C(1,3)	0,0201(11)	0,4440(12)	-0,0328(10)	0,086(5)					
C(1,4)	-0,0834(9)	0,4127(11)	-0,0823(10)	0,063(4)					
C(1,5)	-0,0934(9)	0,3085(10)	-0,1503(9)	0,051(4)					
C(1,6)	0,2009(12)	0,3600(14)	-0,0508(12)	0,120(6)					
C(1,7)	0,1465(12)	0,0808(15)	-0,1426(14)	0,118(6)					
C(1,8)	-0,0912(13)	0,0601(15)	-0,2448(14)	0,130(7)					
C(1,9)	0,2270(14)	0,2292(15)	-0,3356(12)	0,112(6)					
C(11,3)	0,1181(11)	0,1750(15)	0,1229(12)	0,097(10)					
C(11,4)	0,0342(12)	0,1020(13)	0,0613(11)	0,064(8)					
C(11,5)	-0,0641(12)	0,1407(14)	0,0571(13)	0,088(9)					
C(11,6)	0,1305(13)	0,3730(16)	0,2550(13)	0,140(5)					
C(11,7)	-0,2580(16)	0,2686(16)	0,0515(16)	0,115(5)					
C(11,8)	-0,1185(15)	0,2746(14)	0,2851(15)	0,159(6)					
C(11,9)	-0,1164(12)	0,4776(12)	0,1503(12)	0,097(4)					

winkel in den Liganden bei allen 5 Komplexen gut überein, da sie wenig von den elektronischen Gegebenheiten der Metalle abhängen.

Zusammenfassend können die 1,2-Azaborolinylliganden als $6\pi\text{-}\eta^5$ -Liganden im Sinne des Cyclopentadienyl-Systems angesehen werden. Dies wird durch ihre weitgehende Planarität sowie die Bor-Metall- und Stickstoff-Metall-Wechselwirkungen belegt, so daß von einem echten isoelektronischen und isosteren Ersatz von C_2 -Einheiten im C_3H_3 -Ring durch BN-Gruppen ausgegangen werden kann.

Strukturbestimmungen

Zellbestimmungen und Datensammlungen wurden an einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer mit Hilfe der Nicolet P3-Programme durchgeführt. Die Strukturbestimmungen nach direkten Methoden als auch die Block-Cascaden-Verfeinerungen erfolgten mit den SHELXTL-Programmen auf einer NOVA 3/12 (Data General). Sämtliche Wasserstoffatomlagen der Methyl-

Tab. 7. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ für **2b** (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}
Co	0	0,0190(1)	0	0,047(1)	0,058(1)	0,059(1)	0,004(1)	0,016(1)	-0,010(1)
Si(I,10)	-0,2405(3)	-0,0873(3)	-0,2223(2)	0,060(2)	0,061(2)	0,070(2)	-0,002(2)	0,021(2)	-0,017(2)
Si(II,10)	0,2915(3)	0,0625(3)	0,1567(3)	0,058(2)	0,101(3)	0,104(3)	-0,017(2)	0,027(2)	-0,013(2)
N(I,1)	-0,1553(6)	0,0330(6)	-0,1448(6)	0,073(5)	0,042(5)	0,062(5)	0,005(5)	0,028(4)	0,006(5)
N(II,1)	0,1693(6)	-0,0154(8)	0,1315(8)	0,034(5)	0,064(7)	0,083(7)	0,022(6)	0,010(5)	0,001(5)
B(I,2)	-0,1594(11)	0,1127(15)	-0,0730(11)	0,058(10)	0,124(14)	0,081(11)	0,031(10)	0,041(9)	0,029(9)
B(II,2)	0,1040(11)	0,0095(14)	0,1744(10)	0,068(9)	0,118(13)	0,046(7)	0,017(9)	0,008(7)	-0,010(9)
C(I,3)	-0,0584(10)	0,1938(9)	-0,0325(11)	0,083(9)	0,054(8)	0,104(11)	0,012(7)	0,006(8)	0,009(6)
C(I,4)	-0,0038(8)	0,1618(10)	-0,0832(8)	0,053(7)	0,075(8)	0,060(7)	0,005(6)	0,016(6)	0,005(6)
C(I,5)	-0,0553(6)	0,0569(9)	-0,1454(8)	0,050(6)	0,081(6)	0,069(7)	0,016(6)	0,026(5)	-0,005(6)
C(I,6)	-0,2621(10)	0,1112(12)	-0,0535(9)	0,118(5)					
C(I,7)	-0,1625(11)	-0,1811(12)	-0,2610(10)	0,122(5)					
C(I,8)	-0,3602(10)	-0,0161(11)	-0,3332(10)	0,110(4)					
C(I,9)	-0,2859(12)	-0,1805(13)	-0,1468(12)	0,139(6)					
C(II,3)	0,0098(11)	-0,0790(13)	0,1270(10)	0,095(5)	0,106(11)	0,087(10)	0,015(9)	0,019(8)	-0,047(9)
C(II,4)	0,0518(10)	-0,1536(10)	0,0582(11)	0,012(5)	0,061(6)	0,121(12)	0,040(8)	-0,003(8)	-0,030(6)
C(II,5)	0,1202(9)	-0,1079(9)	0,0513(8)	0,090(5)	0,056(7)	0,076(10)	-0,003(7)	0,018(7)	0,008(6)
C(II,6)	0,1277(11)	0,1106(13)	0,2593(10)	0,126(7)					
C(II,7)	0,3975(10)	0,0187(12)	0,2883(10)	0,139(7)					
C(II,8)	0,3188(13)	0,0086(15)	0,0598(12)	0,136(7)					
C(II,9)	0,2644(10)	0,2246(9)	0,1482(10)	0,094(5)					

Tab. 8. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ für **6** (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}
V	0,5	1	0	0,1230(7)	0,0508(4)	0,0556(4)	0,0023(4)	0,0288(4)	-0,0036(4)
Si(I,II,10)	0,28646(12)	1,05097(8)	0,25991(7)	0,0963(7)	0,0801(6)	0,0637(5)	-0,0088(4)	0,0207(5)	-0,0007(5)
N(I,II,1)	0,3759(3)	0,9545(2)	0,1623(2)	0,086(2)	0,056(1)	0,050(1)	0,003(1)	0,013(1)	-0,004(1)
B(I,II,2)	0,5447(6)	0,8932(3)	0,1712(3)	0,112(3)	0,066(2)	0,069(2)	0,025(2)	0,020(2)	0,009(2)
C(I,II,3)	0,5325(7)	0,8196(3)	0,0660(4)	0,157(4)	0,057(2)	0,106(3)	0,019(2)	0,065(3)	0,025(3)
C(II,4)	0,3668(8)	0,8316(3)	0,0142(3)	0,202(5)	0,060(3)	0,070(3)	-0,007(2)	0,038(3)	-0,035(3)
C(I,II,5)	0,2706(5)	0,9121(3)	0,0672(3)	0,121(3)	0,075(2)	0,063(2)	-0,002(2)	0,015(2)	-0,027(2)
C(II,6)	0,6882(5)	0,9079(3)	0,2712(4)	0,117(3)	0,125(3)	0,137(4)	0,035(3)	0,005(3)	0,023(3)
C(I,II,7)	0,2154(5)	0,9707(3)	0,3856(3)	0,145(3)	0,140(4)	0,070(2)	0,000(2)	0,040(2)	-0,011(3)
C(II,8)	0,0959(5)	1,1214(3)	0,1850(3)	0,132(4)	0,137(4)	0,119(3)	-0,008(3)	0,017(3)	0,046(3)
C(I,II,9)	0,4517(5)	1,1559(3)	0,3029(3)	0,144(4)	0,101(3)	0,131(3)	-0,046(2)	0,037(3)	-0,023(2)

gruppen wurden als starre Gruppen in die Verfeinerung einbezogen. Die Lagen der Wasserstoffatome an den Ringkohlenstoffatomen konnten aus einer Differenzfouriersynthese ermittelt werden, ihre Lageparameter wurden mit einem gemeinsam variierten Temperaturfaktor sowie Abstand zum Kohlenstoffatom mit verfeinert. Für **1a**, **1b** und **6** erbrachte eine empirische Absorptionskorrektur leichte Verbesserungen eines internen R -Wertes. Hierfür wurden 10 Reflexe, verteilt über den 2Θ -Bereich, mit 10° -Schritten im Azimuth-Winkel vermessen und aus diesen Intensitäten ein Ellipsoid der Kristallform angenähert. Die Parameter des Ellipsoids dienen der Absorptionskorrektur der gesamten Datensätze.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Landesamt für Forschung in Nordrhein-Westfalen* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. Ferner möchten wir Herrn Ing. grad. *D. Bläser* für die Mithilfe bei der Durchführung der Röntgenstrukturuntersuchungen, Herrn Ing. grad. *H. Bandmann* für die Aufnahme der Kernresonanzspektren sowie Frau *K. Friedrichs* für die massenspektrometrischen Untersuchungen herzlich danken.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen erfolgten unter Luftausschluß und in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln. IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 597 und 283 B. – Kernresonanzspektren: Varian XL-200. – Massenspektren: Varian MAT 312. – Analysen: Analytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen.

Bis(1-tert-butyl-2-methyl- η -1,2-azaborolinyl)eisen (3): Aus 0.884 g (6.5 mmol) 1-tert-Butyl-2-methyl- Δ^3 -1,2-azaborolin⁵⁾ und 0.918 g (6.5 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin wird entsprechend Lit.¹⁾ eine THF-Lösung von 1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium hergestellt. Diese wird anschließend bei -78°C zu 1.40 g (6.5 mmol) FeBr_2 (Überschuß) in 100 ml THF unter Rühren getropft. Dann erwärmt man auf Raumtemp. und rührt noch eine weitere Stunde. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit Petrolether (Sdp. $40-60^\circ\text{C}$) behandelt und von Ungelöstem abgefrittet. Man erhält eine orangerote Lösung, die durch Abziehen des Petrolethers öliges **3** ergibt. Das Öl kristallisiert im Verlaufe mehrerer Tage teilweise zu hellroten, nadelförmigen Kristallen. Die Isomeren **3a** und **3b** wurden nicht präparativ getrennt. Ausb. 0.25 g (24%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{FeN}_2$ (327.6) Ber. C 58.66 H 9.16 Fe 17.05 N 8.55
Gef. C 58.50 H 9.25 Fe 17.24 N 8.35 Molmasse 328 (MS)

Bis(1-tert-butyl-2-methyl- η -1,2-azaborolinyl)cobalt (4): Man verfährt exakt wie bei der Darstellung von **3** mit 1.42 g (6.5 mmol) CoBr_2 (Überschuß). Anstelle der orangeroten erhält man eine grüne Petroletherlösung, aus der durch Entfernen des Lösungsmittels grünes, kristallines Isomerenmisch **4** hinterbleibt, das durch Sublimation ($70^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr) gereinigt werden kann. Ausb. 0.90 g (84%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{CoN}_2$ (330.7) Ber. C 58.11 H 9.07 Co 17.82 N 8.47
Gef. C 58.54 H 9.13 Co 17.59 N 8.75 Molmasse 331 (MS)

Bis(1-tert-butyl-2-methyl- η -1,2-azaborolinyl)titan-dibromid (5): Man stellt nach Lit.¹⁾ eine THF-Lösung von 13.0 mmol 1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium her und tropft diese bei -78°C zu 2.4 g (6.5 mmol) TiBr_4 in 100 ml THF. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird 2 h weitergerührt. Dann entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und rührt den Rückstand 1–2 d lang in Petrolether (Sdp. $40-60^\circ\text{C}$), wobei sich eine rote Lösung bildet. Diese wird von Ungelöstem abgefrittet. Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen öligen Rückstand, der beim Stehenlassen teilweise durchkristallisiert. Analytisch ist der Rückstand einheitlich. Ausb. 0.45 g (14%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ti}$ (479.5) Ber. C 40.08 H 6.26 Br 33.33 N 5.84
Gef. C 39.90 H 6.75 Br 32.75 N 5.76 Molmasse 478 (MS)

Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η -1,2-azaboroliny]vanadin (6): Zur Darstellung von **6** verfährt man ganz entsprechend wie zur Darstellung von **1** oder **2** durch Metallatomsynthese. Dieses Experiment ist in Lit.²⁾ ausführlich beschrieben. Auch die Isolierung erfolgt wie für **1** bzw. **2** beschrieben. Ausb. an **6** ca. 10%, bezogen auf eingesetztes 1,2-Azaborolin.

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}_2\text{V}$ (355.1) Ber. C 47.35 H 8.45 N 7.89
Gef. C 46.82 H 8.40 N 7.28 Molmasse 355 (MS)

¹⁾ VI. Mitteil.: S. Amirkhalili, R. Boese, U. Höhner, D. Kampmann, G. Schmid und P. Rademacher, Chem. Ber. **115**, 732 (1982).

²⁾ S. Amirkhalili, U. Höhner und G. Schmid, Angew. Chem. **94**, 84 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 49; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 68 (1982).

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

⁴⁾ G. Wilkinson und F. A. Cotton, Prog. Inorg. Chem. **1**, 1 (1959).

⁵⁾ J. Schulze und G. Schmid, J. Organomet. Chem. **193**, 83 (1980).