

Azaboroliny-Komplexe, VIII¹⁾**Chemische und spektroskopische Untersuchungen an Bis(η -1,2-azaboroliny)isen-Komplexen**

Günter Schmid*, Uwe Höhner, Detlef Kampmann, Dagmar Zaika und Roland Boese*

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

Eingegangen am 23. Juni 1982

Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η -1,2-azaboroliny]isen (**1**) wird durch Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid [Li(TMP)] am Stickstoffatom unter Abspaltung der Si(CH₃)₃-Gruppen lithiiert. Mit *tert*-Butylalkohol entsteht daraus Bis(2-methyl- η -1,2-azaboroliny)isen (**2**). Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** bestätigt dieselbe gleichläufige und gestaffelte Konformation wie beim Ausgangsisomeren von **1**, nämlich **1a**. Verwendet man zur Lithiierung ein Isomerengemisch mit gleich- und gegenläufigen Azaborolinyringen (**1a** und **b**) und methyliert mit CH₃I, so bildet sich Bis(1,2-dimethyl- η -1,2-azaboroliny)isen (**4**) als Isomerengemisch (**4a** und **b**). **4** kann auch direkt über den methylierten Ring **6** und FeBr₂ hergestellt werden. Die Lithiierung von **1a** und anschließende Ethylierung mit C₂H₅Br führt zu Bis(1-ethyl-2-methyl- η -1,2-azaboroliny)isen (**5**), wiederum als reines, gleichläufiges Isomeres.

Azaboroliny Complexes, VIII¹⁾**Chemical and Spectroscopic Investigations on Bis(η -1,2-azaboroliny)iron Complexes**

Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η -1,2-azaboroliny]iron (**1**) is lithiated at the nitrogen atom by lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidide [Li(TMP)] with elimination of the Si(CH₃)₃ groups. With *tert*-butyl alcohol bis(2-methyl- η -1,2-azaboroliny)iron (**2**) is formed which has been investigated by an X-ray analysis. It confirms the same clockwise and staggered conformation as in the starting isomer of **1**, namely **1a**. If a mixture of isomers with clockwise and anti clockwise azaboroliny rings (**1a** and **b**) is applied for lithiation and a methylation is carried out with CH₃I, bis(1,2-dimethyl- η -1,2-azaboroliny)iron (**4**) is formed as a mixture of isomers (**4a** and **b**). **4** may also be synthesized via the methylated ring **6** and FeBr₂. Lithiation of **1a** and following ethylation with C₂H₅Br leads to bis(1-ethyl-2-methyl- η -1,2-azaboroliny)iron (**5**), again as a pure clockwise isomer.

1,2-Azaboroliny-Sandwichkomplexe sind strukturell mit den Metallocenen eng verwandt. Der isoelektronische Ersatz zweier Kohlenstoffatome durch eine BN-Gruppe in den Cyclopentadienylingen ist, wie eine Reihe von Röntgenstrukturanalysen zeigt, auch ein isosterer Ersatz: die Azaborolinyringe sind weitgehend planar und fungieren als typische pentahapto-Liganden im Sinne des Cyclopentadienylingrings¹⁻⁷⁾. Der Einbau der Heteroatome Bor und Stickstoff in den C₅H₅-Ring führt allerdings zum Verlust der

*) Röntgenstrukturanalyse.

D_{5h} -Symmetrie. Dies hat insofern strukturelle Besonderheiten zur Folge, als die beiden Azaborolinyringsysteme gleich- (B – N/B – N) bzw. gegenläufig (B – N/N – B) an das Metallatom koordiniert sein können. Diese beiden Möglichkeiten wurden bislang auch stets gefunden. Weitere Isomerisierungen können durch gestaffelte und ekliptische Anordnungen der Ringe eintreten^{1,3)}.

Neben den strukturellen interessieren uns insbesondere die chemischen Eigenschaften der Azaborolinyl-Sandwichkomplexe. Für erste chemische Untersuchungen wählen wir das Ferrocenanalogue Bis[2-methyl-1-(trimethylsilyl)- η -azaborolinyl]eisen (**1**)^{2,3)}. Um zu sehen, ob bei den Reaktionen die eingesetzte Isomerenart erhalten bleibt, haben wir sowohl ein reines Isomeres (**1a**), als auch Isomerengemische (**1a** und **1b**) verwendet.

Grundsätzlich stehen für Substitutionsreaktionen an jedem Ring fünf unterschiedliche Atome zur Verfügung: B, N, C-3, C-4 und C-5.

Da die BCH_3 -Gruppe für Substitutionsreaktionen kaum in Betracht kommt, bleiben die drei unterschiedlichen C-Atome mit den Wasserstoffen H_A , H_B und H_C sowie das N-Atom als mögliche Angriffspunkte. In diesem Beitrag beschäftigen wir uns mit Substitutionsreaktionen am Stickstoffatom. Reaktionen an den Ring-C-Atomen werden von uns außerordentlich komplex.

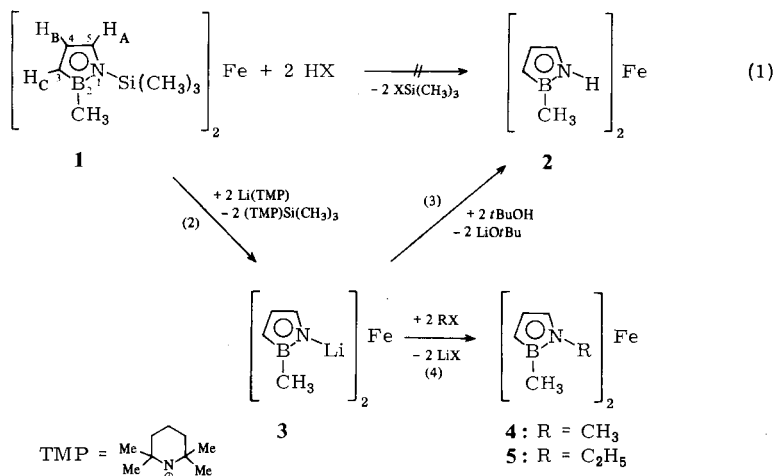
Präparatives

Der Ersatz der $Si(CH_3)_3$ -Gruppe am Stickstoffatom durch Wasserstoff würde zu Azaborolinyringsystemen führen, die nur noch am Boratom substituiert sind. Das neutrale 2-Methyl- Δ^3 -1,2-azaborolin liegt dimer vor und kann leicht aus dem $NSi(CH_3)_3$ -Derivat durch Spaltung der N – Si-Bindung mittels HCl erhalten werden⁴⁾. Dagegen gelang es uns bislang nicht, daraus Sandwich-Verbindungen herzustellen, da die Synthese des 2-Methyl-1,2-azaborolinyl-Anions im Gegensatz zu den N-substituierten Derivaten stets mißlingt. Aus diesem Grunde wurde die Substitution von $Si(CH_3)_3$ durch H am Komplex versucht. Die leichte Spaltung der N – Si-Bindung am freien Ring mit etherischer HCl legte entsprechende Reaktionen mit **1** nahe.

Weder mit stöchiometrischen noch überschüssigen Mengen HCl findet jedoch eine Umsetzung zu **2** statt. Neben geringen Mengen Zersetzungsprodukten wird unverändertes **1** zurückgewonnen. Auch Butanol bewirkt, selbst bei Siedetemperatur, keine Spaltung im Sinne von Gl. (1). Diese gelingt dagegen leicht mit Lithium-tetramethylpiperidid [Li(TMP)]. Das lithiierte Derivat **3** läßt sich mit *tert*-Butylalkohol leicht zu dem gewünschten **2** protonieren. **1** wurde in diesem Falle in Form des B – N/B – N-Isomeren **1a** eingesetzt, das eine gestaffelte Konformation aufweist. Die Substitution der $Si(CH_3)_3$ -Gruppe durch Wasserstoff zu **2** verläuft unter Beibehaltung der Struktur, wie ¹H-NMR-Spektren und Röntgenstrukturanalyse belegen.

2 bildet ähnlich wie **1a** orangefarbene, in Petrolether und anderen inerten Lösungsmitteln lösliche Kristalle. Die Löslichkeit in Petrolether ist gegenüber **1a** jedoch etwas verringert.

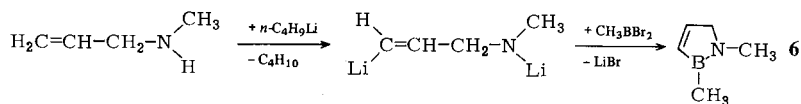
Die Existenz von **3**, das selbst nicht isoliert, sondern am besten in der Originallösung weiterverarbeitet wird, gestattet nun auch Substitutionen durch weitgehend inerte Reste wie z. B. Alkylgruppen. Für die Darstellung des Methylderivates **4** wurde ein 1-Isomerengemisch, für **5** wiederum das reine Isomere mit Gleichläufigkeit der Ringe gewählt (**1a**).



Nach Gl. (4) reagiert **3** mit Methyljodid und Ethylbromid zu den Derivaten **4** und **5**, wobei **4** entsprechend den Ausgangskomplexen aus zwei Isomeren (**4a** gleichläufig, **4b** gegenläufig), **5** nur aus einer Isomerenart (gleichläufig) besteht. Im Gegensatz zur Synthese von **5** gelang uns die Isolierung von analytisch reinem **4** auf diesem Wege allerdings nicht, da es sich weder durch Sublimation noch durch fraktionierende Kristallisation von Nebenprodukten abtrennen ließ.

Chromatographische Methoden zur Reinigung von Azaborolinyl-Sandwich-Komplexen scheiterten bislang immer an der Zersetzlichkeit der Proben auf dem Chromatographiermaterial.

Um **4** ^1H -NMR-spektroskopisch eindeutig identifizieren zu können, wurde es auf anderem Wege hergestellt. Dazu wurde, analog der Synthese des *N*-*tert*-Butyl-Derivates¹⁾, *N*-Methylallylamin in Gegenwart stöchiometrischer Mengen *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMDA) mit *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ am N- und α -C-Atom lithiiert und anschließend mit CH_3BBr_2 zu **6** umgesetzt.



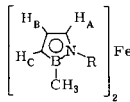
6 kann nur qualitativ durch sein ^1H -, ^{11}B - und Massenspektrum nachgewiesen werden, da es sich nicht quantitativ von Benzol, TMDA und Nebenprodukten abtrennen läßt. Der jeweilige Anteil an **6** wurde vor der weiteren Umsetzung gaschromatographisch bestimmt.

Die Lithiierung von **6** zum 1,2-Dimethyl-1,2-azaborolinyli-Anion und dessen Behandlung mit FeBr_2 zu **4** gelingt wie für **1** beschrieben²⁾.

Spektroskopische Untersuchungen an **2**, **4a**, **b** und **5**

In Tab. 1 sind die ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten der Verbindungen **2**, **4a**, **b** und **5** zusammengestellt.

Tab. 1. ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten von **2**, **4a**, **b** und **5** (gegen TMS bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bei 25°C)

			^1H				^{11}B
	R	H_A	H_B	H_C	BCH_3		
2 (B-N/B-N) ^{a,b}	H 2.32 (1) br. s	4.48 (1) s	4.10 (1) d $J = 4 \text{ Hz}$	3.02 (1) d $J = 4 \text{ Hz}$	0.62 (3) s	13.0	
4a (B-N/B-N) ^{a,b}	CH_3 2.16 (3) s	4.73 (1) s	4.20 (1) d $J = 4 \text{ Hz}$	3.08 (1) d $J = 4 \text{ Hz}$	0.80 (3) s	13.0	
4b (B-N/N-B) ^{a,b}	2.48 (3) s	4.44 (1) s	4.00 (1) d $J = 4 \text{ Hz}$	3.28 (1) d $J = 4 \text{ Hz}$	0.66 (3) s	13.0	
5 (B-N/B-N) ^{a,c}	CH_2CH_3 2.78 (1) dq $J_\text{d} = 7, J_\text{q} = 4 \text{ Hz}$ 2.16 (1) dq $J_\text{d} = 7, J_\text{q} = 4 \text{ Hz}$ 0.67 (3) t $J = 4 \text{ Hz}$	4.69 (1) s	4.22 (1) d $J = 4 \text{ Hz}$	3.14 (1) d $J = 4 \text{ Hz}$	0.82 (3) s	13.0	

^a) B-N/B-N steht für die im Text verwendete Bezeichnung „gleichläufig“, B-N/N-B für „gegenläufig“. – ^b) In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. – ^c) In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$.

Die Protonensignale von **2** weisen, entsprechend dem gewählten Ausgangskomplex, nur eine Isomerensorte aus, wobei wie bei **1a** das H_A -Proton ein Singulett, die Protonen H_B und H_C Dubletts bewirken. Das NH-Proton wird als breites Singulett bei $\delta = 2.32$ beobachtet. Dagegen findet es sich in $[\text{D}_{12}]\text{-}n$ -Pentanolösung bei 4.8, ebenfalls als breites Signal, das bei Temperaturerniedrigung schärfer wird. Noch auffallender als die Signalverschärfung ist die Änderung der chemischen Verschiebung. Bei -20°C liegt das Signal, immer noch breit, bei 5.35, bei -90°C bereits relativ scharf bei 5.86 und bei -120°C von gleicher Halbwertsbreite wie H_A bei 6.17. Lage und Aussehen der übrigen Signale bleiben von der Temperaturerniedrigung praktisch unberührt. Lediglich das Signal von H_A wird geringfügig verschoben. Da die Qualität der Signale von H_A , H_B und H_C konstant bleibt, können Austauschprozesse zwischen ihnen und dem NH-Proton ausgeschlossen werden. Vielmehr werden intermolekulare $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}-\text{H}$ -Austauschwechselwirkungen nahegelegt, die bei tiefen Temperaturen einfrieren.

Entsprechend der Verwendung beider Isomeren von **1** entstehen beim Ersatz von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ durch CH_3 wiederum beide Formen. Auch die direkte Synthese von **4** aus dem 1,2-Dimethyl-1,2-azaborolanyl-Anion liefert erwartungsgemäß **4a** und **b** im Verhältnis von etwa 1:1, so daß dessen NMR-Daten zur Identifizierung des durch Substitution erhaltenen **4a/4b**-Gemisches dienen können, da es nicht frei von Lösungsmitteln und Nebenprodukten zu isolieren ist. Die Signale von **4a** und **b** entsprechen in Lage und

Aussehen den Erwartungen. Wie bei **1**³⁾ oder **2** gibt H_A ein Singulett, während H_B und H_C Dubletts bilden. Die Zuordnung der Signale zu **4a** oder **b** kann ohne Auftrennung in reine Isomere erfolgen, da die Spektren der röntgenstrukturanalytisch untersuchten Isomeren von **1**¹⁾ zum Vergleich herangezogen werden können.

Temperaturerniedrigung bis -90°C verändert das Aussehen der Signale nicht. Dagegen machen sich stärker als bei **2** Verschiebungen der H_A-Signale bemerkbar. Bei **4a** wird H_A von 4.73 nach 4.37, bei **4b** von 4.44 nach 4.15 verschoben. Die Verschiebungen der übrigen Ringprotonen sind geringfügiger. Erwärmung der Probe auf $+90^{\circ}\text{C}$ bewirkt keine merkliche Änderung der Signallagen. Lediglich die Aufspaltung der Dubletts ist nicht mehr so scharf wie bei tieferen Temperaturen.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **5** gleicht, auch hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit, im Bereich der Ringprotonen weitgehend den Spektren von **2** und **4** oder **1**¹⁾. Dagegen kommt den Signalen der Ethylgruppe besondere Aufmerksamkeit zu. Neben dem Triplett der CH₃-Gruppe bei 0.67 weist das Spektrum insgesamt 4 Quartetts für die CH₂-Protonen auf, die wir wie folgt erklären: das Kohlenstoffatom der CH₂-Gruppe ist prochiral, was zwei verschiedene Protonenarten bedingt. Jedes der CH₂-Protonen wird durch Kopplung mit der CH₃-Gruppe zum Quartett aufgespalten. Die Quartetts werden durch Kopplung der CH₂-Protonen untereinander noch einmal verdoppelt. Die Tatsache, daß weder in den Spektren der reinen Isomeren, noch in denen der Isomerenmische im Temperaturbereich von $+90$ bis -90°C (bei **2** bis -120°C) Änderungen in Anzahl und Aussehen der Signale beobachtet werden zeigt, daß die Isomeren in bezug auf den Wechsel $\text{B}-\text{N}/\text{B}-\text{N} \rightleftharpoons \text{B}-\text{N}/\text{N}-\text{B}$ stabil sind. Dies verwundert nicht, da ein derartiger Umklappvorgang eine vollständige Loslösung eines Ringes bedingen würde. Ob dagegen Rotation der Ringe erfolgt, oder ob fixierte Positionen (z. B. gestaffelt oder ekliptisch) vorliegen, kann ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden, da in jedem Fall gleichartige Spektren resultieren würden. Die Angaben über gestaffelte oder ekliptische Ringanordnungen können sich deshalb nur auf den festen Zustand beziehen.

In Tab. 1 fällt die Gleichheit der ¹¹B-Signale für alle vier Verbindungen auf. R hat somit innerhalb der Serie H, CH₃, C₂H₅ und auch C(CH₃)₃¹⁾ keinen Einfluß auf die elektronische Abschirmung des Borkerns. Dagegen tritt beim Wechsel zu $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ eine deutliche Tieffeldverschiebung von 13 nach 22 ppm ein, was wir auf Si-N- π -Bindungsanteile zurückführen¹⁾.

In den *Massenspektren* von **2**, **4** und **5** wird gleiches Fragmentierungsverhalten beobachtet, sieht man von den sich unterscheidenden Ringfragmenten ab, die hier nicht von Interesse sind. Mit $m/e = 216$ (50%) für **2**, 244 (30%) für **4** und 272 (100%) für **5** wird für alle drei Komplexe der Molekülpeak beobachtet. Auffallend ist, daß ebenfalls in allen drei Fällen Halbsandwich-Fragmente registriert werden, deren Massen um je eine Einheit zu klein sind: $(\text{Ring} - \text{H})\text{Fe}^+$. Offensichtlich wird in jedem Fall ein Proton abgespalten. Für **2** wird dies durch die Masse bei $m/e = 135$ (50%), für **4** bei 149 (20%) und für **5** bei 163 (25%) dokumentiert. Ebenfalls gemeinsam ist der Peak für das jeweilige Ring⁺-Ion: $m/e = 80$ (60%) für **2**, 94 (15%) für **4** und 108 (5%) für **5**. Andere typische Komplexfragmente sind in keinem Fall zu erkennen.

Röntgenstrukturanalyse von 2^{*)}

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** sollte den Erhalt der Konformation beim Übergang von **1a** nach **2** beweisen. Obgleich das ¹H-NMR-Spektrum von **2** das Vorliegen nur einer Isomerenart bereits beweist, könnte gerade bei dieser sterisch wenig beanspruchten Verbindung eine Ringrotation auch zu einem anderen als dem eingesetzten gestaffelten B–N/B–N-Isomeren führen.

Ein aus Petrolether bei –10°C erhaltener Einkristall der Abmessungen 0.18 × 0.1 × 0.03 mm wurde unter N₂-Schutzgas in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Struktur- und Meßdaten: *a* = 723.8(3) pm; *b* = 754.1(2) pm; *c* = 988.7(5) pm; β = 107.20(3)°; *V* = 0.5153 · 10⁹ pm³; Raumgruppe *P*2₁/*c*; *Z* = 2; *D*_c = 1.21 g/cm³; *F*₀₀₀ = 192; μ(Mo-K_α-Graphitmonochromator) = 14.0 cm⁻¹. ω: 2θ-96-step-scan-Datensammlung im 2θ-Bereich von 2.5–60° mit anschließendem Profil-Fitting nach einem erlernten Profil⁸⁾. Variable scan-Geschwindigkeit von 1.5–15°/min (Minimum bei *I* < 150 counts/s, Maximum bei *I* > 2500 counts/s). Anzahl der unabhängigen Reflexe = 1176, davon 1040 beobachtet (*F*/*σ*(*F*) ≥ 2.5). Die Strukturlösung erfolgte nach Patterson-Synthese und Teilstrukturverfeinerung mit der SHELXTL-Software auf der NOVA 3/12 (Data General). Die Ringwasserstoffatome wurden durch eine Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor von 0.75(4) variiert, während die Wasserstoffatome der Methylgruppe als starre Gruppe verfeinert wurden, deren gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor auf 0.126(8) konvergierte. *R* = 0.033; *R*_w = 0.035. *R* = Σ |(F_o – F_c)| / Σ F_o; *R*_w = Σ (|(F_o – F_c)| · w⁻²) / Σ (F_o · w⁻²). *w* = 1/(σ²(*F*) + 0.004 *F*²). Die maximale Restelektronendichte betrug 0.4e/Å³, jeweils in der Kern-Kern-Bindungsachse benachbarter Ringatome.

Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten sowie die anisotropen Temperaturparameter. In Tab. 3 sind die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel zusammengestellt. In Abb. 1 ist die Molekülstruktur von **2** dargestellt.

Tab. 2. 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 **3**
(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	0	0	0,0482(2)	0,0385(2)	0,0342(2)	-0,0023(2)	0,0136(2)	0,0028(2)
N(1)	0,4908(3)	0,0458(3)	0,1984(2)	0,0588(12)	0,0509(10)	0,0399(8)	-0,0040(7)	0,0244(8)	-0,0078(9)
θ(2)	0,6678(4)	0,1359(3)	0,1886(2)	0,0573(13)	0,0487(13)	0,0410(11)	-0,0085(10)	0,0160(10)	-0,0031(11)
C(3)	0,5874(4)	0,2590(3)	0,0656(2)	0,0835(17)	0,0384(11)	0,0488(12)	-0,0027(10)	0,0258(11)	-0,0037(11)
C(4)	0,3850(4)	0,2429(3)	0,0183(3)	0,0824(18)	0,0503(13)	0,0515(13)	-0,0052(11)	0,0113(11)	0,0223(13)
C(5)	0,3252(3)	0,1126(4)	0,0964(3)	0,0501(12)	0,0772(17)	0,0632(14)	-0,0256(13)	0,0204(11)	-0,0006(12)
C(6)	0,8740(4)	0,0960(5)	0,2911(3)	0,0645(17)	0,1117(27)	0,0664(17)	-0,0167(18)	0,0072(13)	0,0003(18)
H(A)	0,2039(19)	0,0574(31)	0,0916(31)						
H(B)	0,3051(31)	0,3038(30)	-0,0634(16)						
H(C)	0,6572(32)	0,3342(28)	0,0194(24)						
H(D)	0,4687(43)	-0,0424(29)	0,2660(25)						
H(1)	0,8923(4)	-0,0276(5)	0,3143(3)						
H(2)	0,8909(4)	0,1637(5)	0,3761(3)						
H(3)	0,9671(4)	0,1335(5)	0,2450(3)						

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50224, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Wichtige Bindungsabstände und Winkel der Verbindung **2** (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen. Die Abstände und Winkel im **2**. Fünfring sind, bedingt durch das Inversionszentrum am Eisenatom, gleich)

Abstände (pm)		Winkel (°)	
Fe – N(1)	201.2(2)	B(2) – N(1) – C(5)	111.0(2)
Fe – B(2)	215.9(2)	N(1) – B(2) – C(3)	101.6(2)
Fe – C(3)	209.6(2)	B(2) – C(3) – C(4)	109.3(2)
Fe – C(4)	204.2(3)	C(3) – C(4) – C(5)	109.9(2)
Fe – C(5)	198.5(3)	C(4) – C(5) – N(1)	108.1(2)
N(1) – B(2)	147.9(4)		
B(2) – C(3)	150.4(3)		
C(3) – C(4)	140.5(4)		
C(4) – C(5)	139.5(4)		
N(1) – C(5)	141.1(3)		
B(2) – C(6)	156.6(3)		

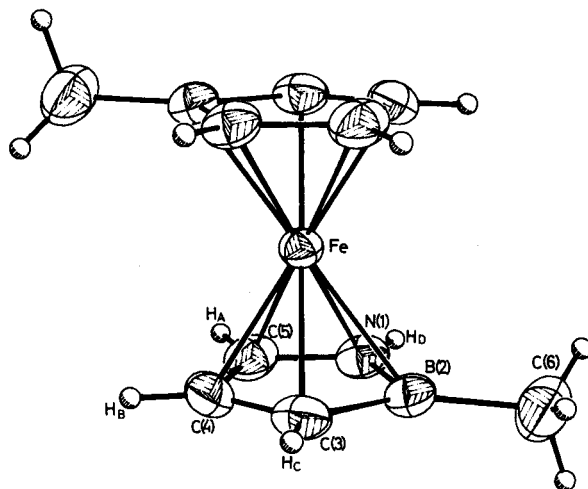


Abb. 1. Molekülstruktur von Bis(2-methyl- η -1,2-azaborolinyl)eisen (**2**)

Abb. 1 zeigt, daß in **2** die Azaborolinylringe gleichläufig (B – N/B – N) und auf Lücke angeordnet sind und somit gegenüber dem eingesetzten Isomeren **1a** diesbezüglich keine Änderung eingetreten ist. Das Eisenatom befindet sich in einem Inversionszentrum, die Ringe sind weitgehend planar. Ein Vergleich der in Tab. 3 zusammengestellten Moleküldaten mit jenen von **1a** zeigt, daß die Substitution von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ durch H am N-Atom keine wesentlichen Veränderungen im Komplex bewirkt hat. Eine eingehendere Diskussion der Struktur scheint deshalb an dieser Stelle nicht nötig, da die wesentlichen Aussagen bei der Beschreibung von **1a** bereits gemacht wurden¹⁾.

Wir bedanken uns bei der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und beim *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. Herrn Ing. grad. *D. Bläser* sei für die Mithilfe bei der

Durchführung der Röntgenstrukturanalyse, Frau K. Friedrichs für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Ing. grad. H. Bandmann für die Aufnahme der Kernresonanzspektren ebenfalls herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Alle Versuche sowie die Präparation der Meßproben erfolgten unter strengstem Luftausschluß. Die Lösungsmittel wurden in Zwangsumlaufapparaturen absolutiert, frisch destilliert und N₂-gesättigt eingesetzt. – Kernresonanzspektren: Varian XL-200. – Massenspektren: Varian MAT 312. – Infrarotspektren: Perkin-Elmer 283 B, Solvens Nujol. – Analysen: Analytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen.

Umsetzung von 1a mit etherischer HCl: Zu einer Lösung von 0.11 g (0.31 mmol) **1a**^{2,3)} in 30 ml Petrolether (40–60°C) wurden bei –70°C 0.6 mmol HCl in Diethylether getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde noch 10 h weitergerührt, bevor die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgepumpt wurden. Die Sublimation des Rückstandes bei 10^{–4} Torr/70–80°C ergab nur **1a** zurück, das durch sein ¹H- und ¹¹B-Spektrum charakterisiert wurde. Die Verwendung eines 10fachen HCl-Überschusses erbrachte kein anderes Resultat.

Umsetzung von 1a mit Butylalkohol: Eine Lösung von 0.16 g (0.45 mmol) **1a**^{2,3)} in 20 ml Petrolether (40–60°C) wurde bei –70°C tropfenweise mit 0.69 g (1.0 mmol) 1-Butanol versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und weiteren 12 h Rühren wurde von einem braunen Feststoff abgefrittet. Aus dem roten Filtrat konnte durch Sublimation nur **1a** zurückgewonnen werden, das ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopisch mit dem Ausgangsprodukt identisch war.

Eine Wiederholung des Versuches mit der 10fachen Butanolmenge unter Rückflußbedingungen (12 h) erbrachte lediglich größere Mengen brauner Zersetzungsprodukte. 40% des eingesetzten **1a** konnten durch Sublimation zurückgewonnen werden. **2**, besonders leicht an seiner νN–H-Schwingung (s. unten) zu erkennen, konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

Bis(2-methyl-η-1,2-azaboroliny) Eisen (2): Zur Lösung von 0.25 g (0.69 mmol) **1a**^{2,3)} in 30 ml THF werden bei –78°C 1.5 mmol Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid [Li(TMP)²] (in 20 ml THF) getropft. Anschließend wird noch 10 h unter Rückfluß erhitzt, wieder auf –78°C abgekühlt und mit 2 ml *tert*-Butylalkohol, gelöst in 15 ml THF, tropfenweise versetzt. Dann erwärmt man 4 h auf 80°C und frittet nach Abkühlen auf Raumtemp. von Ungelöstem ab. Die rote Lösung wird vom Lösungsmittel i. Vak. befreit und der ölige Rückstand mit möglichst wenig Petrolether (40–60°C) aufgenommen. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird erneut abgefrittet und das Filtrat auf –10°C abgekühlt. Man erhält 0.95 g **2** (62%), das aus Petrolether umkristallisiert und bei 10^{–4} Torr/60–70°C sublimiert werden kann. – IR: νN–H 3415 cm^{–1}.

C₈H₁₄B₂FeN₂ (215.7) Ber. C 44.54 H 6.54 N 12.99

Gef. C 44.79 H 6.57 N 13.37 Molmasse 216 (MS)

Bis(1,2-dimethyl-η-1,2-azaboroliny) Eisen (4): Zu einer Lösung von 0.34 g (0.94 mmol) **12.3)** (**a + b**) in 30 ml THF werden bei –78°C 2.5 mmol Li(TMP)² in 20 ml THF getropft. Nach 10 h Sieden unter Rückfluß wird erneut auf –78°C abgekühlt und langsam mit 5 ml CH₃I (Überschuß) in 20 ml THF versetzt. Man erwärmt 4 h auf 80°C, frittet ab und entfernt Flüchtliges bei Raumtemp. i. Vak. Den Rückstand nimmt man mit Petrolether (40–60°C) auf, rührt 2 h und frittet erneut ab. Die Sublimation des nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes liefert ein rotes, öliges Produkt, das nicht vollständig frei von noch vorhandenem **1** und offensichtlich nur halb methylierten Komplexen zu erhalten ist. Auch wiederholte Sublimation bei 10^{–4} Torr/30°C ergab kein vollständig reines **4**. Durch Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums

mit dem auf direktem Weg hergestellten **4** (s. folgenden Versuch) kann die Bildung des **4a/4b**-Isomerenmischens aber eindeutig nachgewiesen werden.

4 aus FeBr₂ und dem 1,2-Dimethyl-1,2-azaboroliny-Anion

a) *1,2-Dimethyl-Δ³-1,2-azaborolin (6)*: Zur Lösung von 18.58 g (0.26 mol) *N*-Methylallylamin und 30.16 g (0.26 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMDA) in 900 ml Petrolether (40–60°C) werden bei –65°C 325 ml einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (0.52 mol) getropft. Anschließend wird auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 1/2 h zum Sieden erhitzt. Man kühlt erneut auf –60°C ab und tropft eine Lösung von 48.26 g (0.26 mol) CH₃BBr₂ in 300 ml Petrolether/Benzol (1:1) zu. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. werden 500 ml Lösungsmittel abdestilliert. Anschließend werden alle bis 90°C i. Ölpumpenvak. flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle (–196°C) kondensiert. Dann wird das Kondensat über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert destilliert. Im Siedebereich 85–88°C/760 Torr erhält man eine Fraktion von 15 g eines Substanzgemisches, in dem gaschromatographisch der größte Anteil **6** gefunden wird. Destillation erbringt keinen weiteren Reinigungseffekt mehr. Der Gehalt an **6** wird für die weiteren Umsetzungen deshalb gaschromatographisch ermittelt. Der Anteil an **6** beträgt nicht mehr als ca. 40%. Hauptbestandteil ist eine nicht charakterisierte Bor-Stickstoffverbindung mit einem ¹¹B-Signal bei 33.5 ppm, die bei den weiteren Reaktionen nicht stört. Daneben finden sich ¹H-NMR-spektroskopisch geringe Mengen Benzol und TMDA. Mittels GC/MS konnte der Molekülpeak von **6** bei *m/e* = 95 eindeutig ermittelt werden. – δ¹¹B: 43.8 ppm; ¹H-NMR: BCH₃ δ = 0.6; NCH₃ 2.6; CH₂ 3.2; BCH 5.7; CH₂CH 6.45 (gegen TMS; im Gemisch, ohne Lösungsmittel).

b) *Komplex 4*: 9.9 mmol einer Li(TMP)²-Lösung in THF werden zu einer äquimolaren, –40°C kalten Lösung von **6** getropft. Dann wird noch 45 min bei Raumtemp. gerührt. Die so erhaltene Lösung des **6**-Anions wird bei –40°C zu einer Lösung von 1.08 g (5.0 mmol) FeBr₂ in 50 ml THF getropft. Die dunkelbraune Lösung wird auf Raumtemp. gebracht und noch 30 min gerührt. Man entfernt alle flüchtigen Anteile i. Vak. und behandelt den Rückstand mit 50 ml Petrolether. Nach Abfrühen von Ungelöstem wird das Lösungsmittel entfernt und das hinterbleibende dunkelrote Öl bei 10^{–4} Torr auf 30°C erwärmt. Es sublimieren 0.57 g **4** (47%) in Form roter Kristalle.

C₁₀H₁₈B₂FeN₂ (243.8) Ber. C 49.27 H 7.44 N 11.48
Gef. C 49.50 H 7.65 N 11.72 Molmasse 244 (MS)

Bis(1-ethyl-2-methyl-η-1,2-azaborolinyl)eisen (5): Man verfährt wie bei der Methylierung von **1** zu **4** mit dem Unterschied, daß hier reines **1a** und anstelle von CH₃I C₂H₅Br benützt wird. Nach Sublimation bei 10^{–4} Torr/70–75°C Ausb. 0.064 g (25%).

C₁₂H₂₂B₂FeN₂ (271.8) Ber. C 53.03 H 8.16 N 10.30 Gef. C 52.96 H 8.94 N 10.38

¹⁾ VII. Mitteil.: G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann und R. Boese, Chem. Ber. **115**, 3830 (1982).

²⁾ S. Amirkhalili, R. Boese, U. Höhner, D. Kampmann, G. Schmid und P. Rademacher, Chem. Ber. **115**, 732 (1982).

³⁾ 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).

⁴⁾ J. Schulze, R. Boese und G. Schmid, Chem. Ber. **114**, 1297 (1981).

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

⁶⁾ J. Schulze, R. Boese und G. Schmid, Chem. Ber. **113**, 2348 (1980).

⁷⁾ J. Schulze und G. Schmid, Angew. Chem. **92**, 61 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 54 (1980).

⁸⁾ R. Diamond, Acta Crystallogr. A **25**, 43 (1969).

[198/82]