

Azaborolinyll-Komplexe, X<sup>1)</sup>

## Darstellung und Eigenschaften von (1-*tert*-Butyl-2-methyl- $\eta$ -1,2-azaborolinyll)carbonylmangan- und -molybdän-Komplexen

Günter Schmid\*, Uwe Höhner, Detlef Kampmann, Frank Schmidt, Dieter Bläser\*) und Roland Boese\*)

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

Eingegangen am 21. April 1983

1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium (1) reagiert mit  $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$  zum (1-*tert*-Butyl-2-methyl- $\eta$ -1,2-azaborolinyll)tricarboxylmangan (2). Neutrales 1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolin (3) und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bilden  $\pi$ -Allyl(1-*tert*-butyl-2-methyl- $\eta$ -1,2-azaborolinyll)-dicarbonylmolybdän (4). Die Bildung der Allylgruppe ist auf den Zerfall eines Azaborolin-Ringes unter den Reaktionsbedingungen zurückzuführen. 2 und 4 werden durch Massen-, IR- und NMR-Spektren charakterisiert. Von 4 konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden: orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*,  $Z = 8$ ,  $a = 1697.4(9)$ ,  $b = 1441.8(5)$ ,  $c = 1219.4(7)$  pm. Die Chiralität des Azaborolinyll-Ringes bedingt die Bildung von Enantiomeren, die im Kristall als Racemat vorliegen.

### Azaborolinyll Complexes, X<sup>1)</sup>

#### Synthesis and Properties of (1-*tert*-Butyl-2-methyl- $\eta$ -1,2-azaborolinyll)carbonylmanganese and -molybdenum Complexes

1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium (1) reacts with  $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$  to give (1-*tert*-butyl-2-methyl- $\eta$ -1,2-azaborolinyll)tricarboxylmanganese (2). Neutral 1-*tert*-butyl-2-methyl-1,2-azaboroline (3) and  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  form  $\pi$ -allyl(1-*tert*-butyl-2-methyl- $\eta$ -1,2-azaborolinyll)-dicarbonylmolybdenum (4). The formation of the allyl group is due to the decomposition of an azaborolinyll ring under the reaction conditions. 2 and 4 are characterized by mass, IR, and NMR spectra. 4 could be investigated by X-ray analysis. Orthorhombic, space group *Pbca*,  $Z = 8$ ,  $a = 1697.4(9)$ ,  $b = 1441.8(5)$ ,  $c = 1219.4(7)$  pm. The chirality of the azaborolinyll ring causes the formation of enantiomers which exist as a racemate in the crystal.

Im Rahmen dieser Reihe konnten wir sowohl Azaborolinyll-Sandwichkomplexe,  $(\text{Ab})_2\text{M}$ , als auch (Azaborolinyll)carbonyleisen-Verbindungen,  $[(\text{Ab})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ , beschreiben (Ab = Azaborolinyll-Ligand). Während letztere aus neutralen Azaborolinen und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gebildet werden<sup>2-5)</sup>, können Sandwichkomplexe sowohl aus Azaborolinen mit Metallatomen<sup>6)</sup> als auch aus Azaborolinyll-Anionen mit Übergangsmetallhalogeniden synthetisiert werden<sup>1,7-9)</sup>.

In beiden Verbindungsklassen zeigt sich auf vielfältige Art die Verwandtschaft des pentahapto-gebundenen Azaborolinyll-Liganden mit dem isoelektronischen Cyclo-

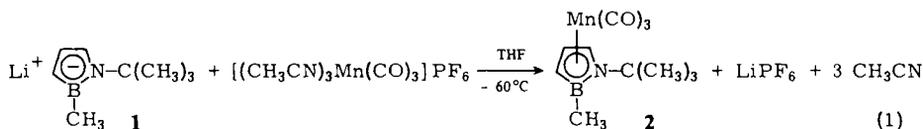
\*) Röntgenstrukturanalyse.

pentadienyl-Ring, wengleich auch charakteristische Unterschiede, besonders im chemischen Verhalten, zu verzeichnen sind.

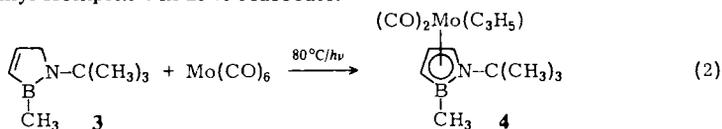
Neben dem  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  gehören  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  und  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) zu den bekanntesten Vertretern der Carbonyl(cyclopentadienyl)-Komplexe. Nach der Synthese von  $[(\text{Ab})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ -Komplexen<sup>2-5</sup>), versuchten wir nun die Darstellung von  $(\text{Ab})\text{Mn}(\text{CO})_3$  und  $[(\text{Ab})\text{M}(\text{CO})_3]_2$ .

### Präparative Ergebnisse

1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium (**1**) reagiert in THF bei  $-60^\circ\text{C}$  mit  $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$  zu (1-*tert*-Butyl-2-methyl- $\eta$ -1,2-azaborolinyl)tricarboxylmangan (**2**), das in Form dünner gelber Nadelchen in 14% Ausbeute isoliert werden kann.



$\text{Mo}(\text{CO})_6$  reagiert mit neutralem 1-*tert*-Butyl-2-methyl- $\Delta^3$ -1,2-azaborolin (**3**) erst bei  $80^\circ\text{C}$  und gleichzeitiger UV-Bestrahlung in Petrolether. Überraschenderweise bildet sich dabei jedoch nicht der erwartete dimere Komplex  $[(\text{Ab})\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ , sondern der monomere  $\pi$ -Allyl-Komplex **4** in 25% Ausbeute.



Analoge Reaktionen mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  führten bislang nicht zu identifizierbaren Produkten.

Die diamagnetischen Verbindungen **2** und **4** verflüchtigen sich bei  $35^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$  Torr bzw.  $80^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$  Torr. **4** scheidet sich dabei als gelbes Öl ab, das langsam zu Plättchen kristallisiert. Beide Komplexe sind luftempfindlich und in inerten organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich.

Die Tatsache, daß nicht der erwartete dimere Komplex  $[(\text{Ab})\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$  sondern **4** gebildet wird, führen wir auf die vergleichsweise harten Reaktionsbedingungen zurück, die zum partiellen Zerfall von Azaborolin-Ringen führen, wobei eine B-N-Einheit abgespalten und ein Proton, wahrscheinlich von einem anderen Azaborolin, abstrahiert wird. Über den Verbleib des B-N-Fragmentes können gegenwärtig noch keine Angaben gemacht werden. Neben **4** erhält man größere Mengen borhaltigen, zäh-öligem Rückstands.

### Röntgenstrukturanalyse von **4**\*

Während von **2** bislang keine Kristalle genügend guter Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, gelang dies bei **4**. Ein Kristall der Abmessungen  $0.025 \text{ cm} \times 0.020 \text{ cm}$

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50457, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

× 0.005 cm wurde unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex R3-Diffraktometer zur Messung gebracht. Zelldimensionen (pm):  $a = 1697.4(9)$ ,  $b = 1441.8(5)$ ,  $c = 1219.4(7)$  pm; orthorhombisch; Raumgruppe  $Pbca$ ;  $Z = 8$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.46 \text{ g/cm}^3$ . Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator);  $2\Theta$ :  $\omega$ -scan-Datensammlung von 3166 unabhängigen Reflexen ( $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ), davon 2092 beobachtet ( $F_o \geq 3 \cdot \sigma(F)$ ). Die zur Strukturlösung durchgeführte Patterson-Synthese und die Verfeinerung erfolgten mit den SHELXTL-Programmen auf dem Rechner NOVA 3/12 von Data General. Die Ortsparameter der Methyl-Wasserstoffatome wurden als starre Gruppen verfeinert (C-H-Abstand 96 pm, HCH-Winkel  $109^\circ$ , gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor), während alle anderen Wasserstofflagen aus einer Differenz-Fouriersynthese entnommen und isotrop verfeinert wurden. Maximale Restelektronendichte:  $8 \cdot 10^{-7} \text{ e/pm}^3$  im Abstand von 100 pm vom Schweratom.  $R = 0.044$ ;  $R_w = 0.039$ ;  $R = \sum (|F_o - F_c|)/F_o$ ;  $R_w = \sum |F_o - F_c| \cdot w^2 / \sum (F_o \cdot w^{-2})$ ;  $w = 1/\sigma^2(F) + 0.00016 F^2$ .

Tab. 1. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}kbl^*c^{*} + 2U_{13}hka^*b^{*} + 2U_{13}hla^*c^{*})]$  bzw. isotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-8\pi^2U_{\text{iso}}(\sin\Theta/\lambda)^2]$ . (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	$U_{11}/U_{\text{iso}}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mo	0,70172(2)	0,40387(3)	0,14058(3)	0,0357(2)	0,0443(2)	0,0467(2)	-0,0014(2)	-0,0010(2)	-0,0017(2)
B(2)	0,6126(4)	0,3928(4)	0,3057(5)	0,064(4)	0,055(4)	0,040(3)	0,005(3)	0,007(3)	-0,003(3)
N(1)	0,5977(2)	0,3226(2)	0,2194(3)	0,038(2)	0,044(2)	0,044(2)	0,005(2)	-0,004(2)	-0,001(2)
O(11)	0,6348(3)	0,4094(3)	-0,0972(3)	0,107(3)	0,125(4)	0,049(2)	0,000(3)	-0,009(2)	-0,009(3)
O(12)	0,8402(3)	0,3306(4)	-0,0002(4)	0,080(3)	0,153(4)	0,143(4)	-0,020(4)	0,044(3)	0,029(3)
C(3)	0,6967(4)	0,3757(5)	0,3355(4)	0,077(4)	0,093(5)	0,044(3)	0,009(3)	-0,014(3)	-0,027(4)
C(4)	0,7233(3)	0,2972(4)	0,2827(5)	0,044(3)	0,091(4)	0,087(4)	0,039(4)	-0,017(3)	0,005(3)
C(5)	0,6660(3)	0,2653(3)	0,2099(5)	0,045(3)	0,039(3)	0,087(4)	0,015(3)	0,003(3)	0,002(2)
C(6)	0,5518(4)	0,4667(4)	0,3516(5)	0,114(5)	0,080(4)	0,073(4)	-0,022(4)	0,033(4)	-0,001(4)
C(7)	0,5218(3)	0,2897(3)	0,1684(4)	0,035(2)	0,065(3)	0,056(3)	0,004(3)	-0,007(2)	-0,007(2)
C(8)	0,5364(4)	0,2218(4)	0,0758(5)	0,072(4)	0,103(5)	0,081(4)	-0,024(4)	-0,009(3)	-0,031(4)
C(9)	0,4761(3)	0,2407(5)	0,2605(5)	0,055(4)	0,108(5)	0,087(4)	0,024(4)	-0,007(3)	-0,026(3)
C(10)	0,4766(4)	0,3732(4)	0,1254(5)	0,066(4)	0,102(5)	0,097(5)	0,022(4)	-0,018(4)	0,016(4)
C(11)	0,6606(3)	0,4087(4)	-0,0083(4)	0,049(3)	0,071(3)	0,060(3)	-0,003(3)	0,011(2)	-0,003(3)
C(12)	0,7889(3)	0,3581(4)	0,0547(5)	0,055(4)	0,095(4)	0,081(4)	-0,009(4)	0,013(3)	0,007(3)
C(13)	0,8000(4)	0,5167(5)	0,1473(6)	0,073(4)	0,089(4)	0,075(4)	-0,001(4)	-0,010(5)	-0,037(4)
C(14)	0,7267(5)	0,5513(4)	0,1849(5)	0,117(6)	0,037(3)	0,083(4)	-0,006(3)	0,005(4)	-0,020(3)
C(15)	0,6638(5)	0,5589(4)	0,1118(6)	0,085(5)	0,054(3)	0,082(5)	0,010(3)	0,015(4)	0,016(3)
H(3)	0,726(3)	0,413(4)	0,382(4)	0,09(2)					
H(4)	0,767(3)	0,269(3)	0,291(4)	0,08(2)					
H(5)	0,671(3)	0,210(4)	0,167(4)	0,09(2)					
H(6A)	0,584(0)	0,507(0)	0,395(1)						
H(6B)	0,507(0)	0,447(0)	0,394(1)	0,12(0)					
H(6C)	0,534(0)	0,499(0)	0,288(1)						
H(8A)	0,573(0)	0,244(0)	0,022(1)						
H(8B)	0,487(0)	0,209(0)	0,041(1)	0,11(1)					
H(8C)	0,556(0)	0,166(0)	0,109(1)						
H(9A)	0,428(0)	0,216(0)	0,230(0)						
H(9B)	0,464(0)	0,293(0)	0,306(0)	0,11(1)					
H(9C)	0,501(0)	0,194(0)	0,304(1)						
H(10A)	0,427(0)	0,349(0)	0,100(1)						
H(10B)	0,505(0)	0,398(0)	0,064(1)	0,12(1)					
H(10C)	0,467(0)	0,421(0)	0,178(1)						
H(13A)	0,839(3)	0,506(3)	0,199(4)	0,06(2)					
H(13B)	0,820(3)	0,530(4)	0,075(5)	0,08(2)					
H(14)	0,711(3)	0,552(4)	0,275(5)	0,11(2)					
H(15A)	0,612(3)	0,568(4)	0,141(4)	0,08(2)					
H(15B)	0,665(4)	0,563(4)	0,029(6)	0,13(3)					

In Tab. 2 sind wichtige Bindungsabstände und -winkel von **4** zusammengestellt. Abb. 1 gibt die Molekülstruktur von **4** wieder.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in 4. (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte)

Abstände					
Mo–N(1)	232.7(3)	N(1)–B(2)	148.1(7)	C(13)–C(14)	141.8(10)
Mo–B(2)	252.4(6)	B(2)–C(3)	149.3(9)	C(14)–C(15)	139.5(11)
Mo–C(3)	241.3(5)	C(3)–C(4)	137.8(9)	C(11)–O(11)	116.9(6)
Mo–C(4)	234.6(6)	C(4)–C(5)	139.5(8)	C(12)–O(12)	116.7(8)
Mo–C(5)	225.2(5)	C(5)–N(1)	142.7(6)		
Mo–C(11)	194.6(5)	B(2)–C(6)	158.6(9)		
Mo–C(12)	193.0(6)	N(1)–C(7)	150.8(6)		
Mo–C(13)	233.1(7)	C(7)–C(8)	151.5(8)		
Mo–C(14)	223.4(5)	C(7)–C(9)	153.6(8)		
Mo–C(15)	235.2(6)	C(7)–C(10)	152.2(8)		

Winkel			
C(5)–N(1)–B(2)	108.4(4)	C(11)–Mo–C(12)	77.4(2)
N(1)–B(2)–C(3)	102.9(4)	Ringmitte–Mo–Mitte C(13) C(14) C(15)	123.6
B(2)–C(3)–C(4)	109.5(5)	C(11)–Mo–Ringmitte	128.1
C(3)–C(4)–C(5)	109.9(5)	C(12)–Mo–Ringmitte	121.1
C(4)–C(5)–N(1)	108.9(4)	C(11)–Mo–Mitte C(13) C(14) C(15)	95.2
N(1)–B(2)–C(6)	126.8(5)	C(12)–Mo–Mitte C(13) C(14) C(15)	100.1
C(3)–B(2)–C(6)	130.3(5)	Interplanarwinkel N(1) B(2) C(3) C(4) C(5)/	
C(7)–N(1)–B(2)	130.8(4)	C(13) C(14) C(15)	34.1
C(7)–N(1)–C(5)	118.6(4)		

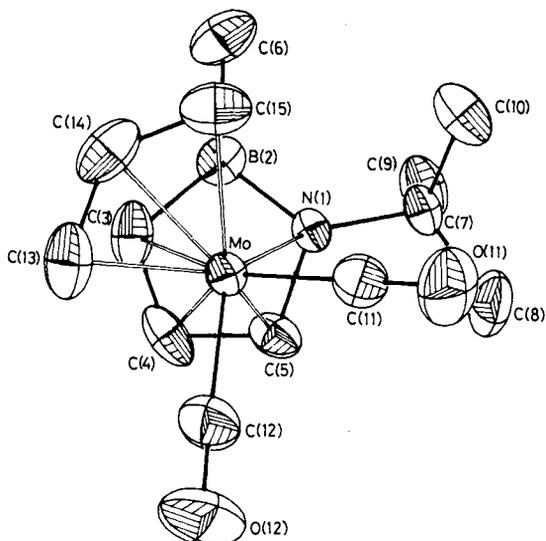


Abb. 1. Molekülstruktur von 4

Man erkennt die pentahapto-Anordnung des nahezu planaren Azaborolinylliganden. Die Abmessungen im Ring entsprechen den Werten aus früheren Untersuchungen<sup>1,3,5,7-9</sup>. Dagegen fallen bei den Molybdän-Ringatom-Abständen einige Besonderheiten auf. So ist der Mo–B-Abstand im Vergleich zum Mo–N-, Mo–C(4)- oder Mo–C(5)-Abstand überraschend groß. Die Differenz zwischen Metall–B- und

Metall-N-Abständen in anderen Azaborolinyln-Komplexen beträgt i. allg. 10–15 pm, hier dagegen 20 pm. Ferner ist der Mo–C(3)-Abstand deutlich größer als die Mo–C(5)- bzw. Mo–C(4)-Bindungslänge. Diese Befunde werden verständlich bei Betrachtung von Abb. 2. Man erkennt, daß das Mo-Atom 20 pm aus der Ringmitte in Richtung der Atome C(4)–C(5)–N(1) verschoben ist, so daß die Mo–B(2)- bzw. Mo–C(3)-Abstände sich entsprechend verlängern müssen. Die Gründe für diese Verschiebung sind offensichtlich nicht elektronischer Natur, sondern erklären sich eher aus sterischen Gegebenheiten.

Die Abstände vom Molybdän zu den Allyl-C-Atomen sind nahezu gleich wie im analogen  $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{C}_3\text{H}_5)^{10}$ . Mit  $77.4^\circ$  ist der von den beiden CO-Gruppen gebildete Winkel am Molybdän um  $5^\circ$  kleiner als in der Cp-Verbindung. Auch dies führen wir auf die durch die Ringsubstituenten bedingten höheren sterischen Belastungen zurück. Der Übergang vom  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  zum chiralen  $\text{C}_3\text{BN}$ -Ringsystem bedingt, daß der Azaborolinyln-Ligand eine „Vorder“- und eine „Rückseite“ besitzt, d. h. daß er statistisch mit der einen oder anderen Seite an ein Metallatom koordiniert werden kann. Demzufolge beobachten wir bei Strukturen von Azaborolinyln-Sandwichkomplexen generell 2 Isomere, je nachdem ob beide Ringe mit derselben oder verschiedenen Seiten an das Metallatom gebunden sind (gegenläufig, gleichläufig)<sup>7</sup>. Im Fall von **4** kann der eine Ring ebenfalls mit den verschiedenen Seiten koordinieren und bildet dadurch Enantiomere. R- und S-Form liegen im Kristall nebeneinander vor und bilden ein Racemat. Dieser Befund geht aus der Darstellung der Kristallstruktur in Abb. 2 hervor.

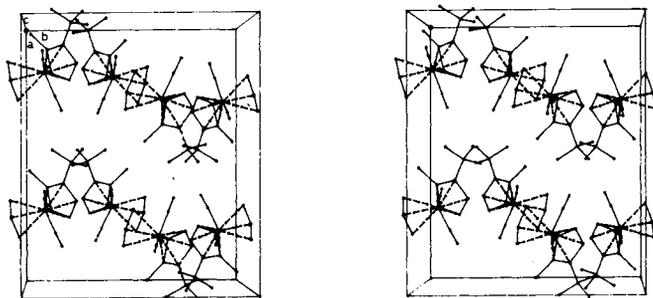


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von **4**

Legt man durch den Azaborolinyln-Ring und die drei Allyl-C-Atome Ausgleichsebenen, so bilden diese einen Interplanarwinkel von  $34.1^\circ$ . Der Winkel, den die Mittelpunkte dieser Flächen mit dem Mo-Atom einschließen, beträgt  $123.6^\circ$  und verursacht in der pseudotetraedrischen Ligandensphäre am Molybdän den mit  $77.4^\circ$  auffallend kleinen Winkel zwischen den CO-Gruppen.

## Spektroskopische Untersuchungen

### Massenspektren

In Tab. 3 sind die massenspektroskopischen Daten von **2** und **4** sowie zum Vergleich von  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  und  $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_5$  zusammengestellt.

Tab. 3. Massenspektroskopisches Fragmentierungsschema von **2**, **4**, CpMn(CO)<sub>3</sub> und CpMo(CO)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> (70 eV)

Verbindung	<i>m/e</i>	rel. Int. [%]	Ion	Verbindung	<i>m/e</i>	rel. Int. [%]	Ion
<b>2</b>	275	10	M <sup>+</sup>	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Mn(CO) <sub>3</sub>	204	26	M <sup>+</sup>
	247	10	(M - CO) <sup>+</sup>		176	0.2	(M - CO) <sup>+</sup>
	219	13	(M - 2 CO) <sup>+</sup>		148	23	(M - 2 CO) <sup>+</sup>
	191	100	(M - 3 CO) <sup>+</sup>		120	100	(M - 3 CO) <sup>+</sup>
	137	82	Azaborolin <sup>+</sup>		94	0.4	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Mn <sup>+</sup>
	55	100	Mn <sup>+</sup>		55	63	Mn <sup>+</sup>
<b>4</b>	329	20	M <sup>+</sup>	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Mo(CO) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	258	23	M <sup>+</sup>
	301	20	(M - CO) <sup>+</sup>		230	28	(M - CO) <sup>+</sup>
	273	45	(M - 2 CO) <sup>+</sup>		202	100	(M - 2 CO) <sup>+</sup>
	232	100	(M - 2 CO - C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>		174	18	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Mo <sup>+</sup>
	174	20	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Mo <sup>+</sup>		161	14	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo <sup>+</sup>
	137	15	Azaborolin <sup>+</sup>		96	17	Mo <sup>+</sup>
	96	15	Mo <sup>+</sup>		41	10	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>
	57	20	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>				
	41	40	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>				

Neben den Molekülionen, die mit 10% (**2**) bzw. 20% (**4**) rel. Intensität registriert werden, beobachtet man bei beiden Verbindungen analoge Fragmentierungen. Nach der Abspaltung der CO-Gruppen bzw. der Allylgruppe in **4** wird mit je 100% rel. Intensität der Halbsandwich-Peak gefunden. Bei **2** wie bei **4** tritt bei *m/e* = 137 das Ion des neutralen Azaborolins auf, das durch Protoneneinfang aus dem Anion entstanden sein muß. Von diesem Befund abgesehen, entspricht das Massenspektrum von **4** vollständig dem des entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexes. In beiden Spektren findet sich bei *m/e* = 174 das Ion C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Mo<sup>+</sup>, wobei die Anwesenheit des Benzolrings auf die Dimerisierung zweier Allylfragmente zurückzuführen ist.

Eine entsprechende Analogie wird bei den Massenspektren von **2** und CpMn(CO)<sub>3</sub> beobachtet.

### IR-Spektren

Im IR-Spektrum von **2** (in Petrolether) treten bei 2022 (st), 1940 (sst) und 1929 (sst) cm<sup>-1</sup> drei Banden auf, die mit der Anwesenheit der Mn(CO)<sub>3</sub>-Gruppe, welche an den unsymmetrischen Azaborolinyl-Ring gebunden ist, in Übereinstimmung sind, wie der Vergleich mit Verbindungen des Typs (CO)<sub>3</sub>MnL<sub>2</sub>L' zeigt<sup>11)</sup>. Bei **4** werden, wie erwartet, 2 νCO-Schwingungen mit Banden bei 1953 (sst) und 1872 (sst) cm<sup>-1</sup> (in Petrolether) beobachtet.

### Kernresonanzspektren

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** zeigt die Signale für die Ringprotonen H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup> und H<sup>5</sup> bei 3.02 (d), 4.32 (d) und 5.06 (br, s) ppm im Verhältnis 1 : 1 : 1 ([D<sub>6</sub>]Benzol, TMS). Die chemischen Verschiebungen, Signalform und auch Kopplungskonstanten entsprechen denjenigen in Azaborolinyl-Sandwichkomplexen bzw. in [(Ab)Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-Verbindungen. Auch die Singulets der B-CH<sub>3</sub>-Gruppe bei 0.64(3) ppm bzw. der C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe bei 0.72(9) ppm liegen im erwarteten Bereich. Die pentahapto-Koordination des Azaborolinyl-Ringes in **2** resultiert u.a. aus der Lage des <sup>11</sup>B-NMR-Signals bei 19 ± 1 ppm ([D<sub>6</sub>]Benzol, BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>), da die Wechselwirkung des Boratoms mit dem Metall stets eine Hochfeldverschiebung gegenüber dem ungebundenen Liganden be-

wirkt. In diesem Fall bietet sich der Vergleich mit dem Anion in **1** an, dessen  $^{11}\text{B}$ -Signal bei 26 ppm beobachtet wird.

Abb. 3 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** ( $[\text{D}_8]$ Toluol, TMS), bei 3 verschiedenen Temperaturen (aufgenommen wurden Spektren von  $+40^\circ\text{C}$  bis  $-60^\circ\text{C}$  in Abständen von  $10^\circ\text{C}$ ).

Entkopplungsexperimente unterstützen die vorgenommenen Zuordnungen. Wiederum liegt die Verschiebung der Ringprotonen im erwarteten Bereich, dagegen beobachten wir erstmals eine Feinaufspaltung in Dubletts von Dubletts. Bei dem „Triplett“ von  $\text{H}^5$  handelt es sich um die Überlagerung zweier Dubletts. In **2** wie in anderen Azaborolinyllkomplexen wurden bislang nur relativ breite Dubletts für  $\text{H}^3$  und  $\text{H}^4$  und ein breites Singulett für  $\text{H}^5$  gefunden. Entkopplungsexperimente zeigen, daß die beiden gleichen

Abb. 3a)

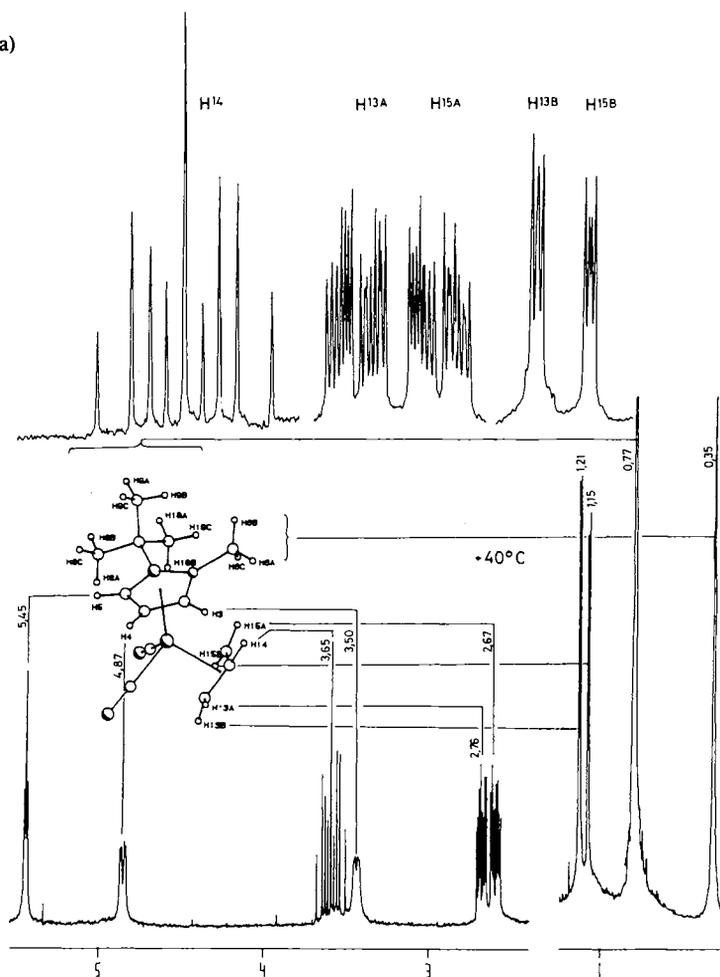


Abb. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** bei a)  $+40^\circ\text{C}$ , b)  $-30^\circ\text{C}$  und c)  $-60^\circ\text{C}$

Abb. 3b)

Kopplungskonstanten (Hz)

$H^3 - H^4 = 4$	$H^{13B} - H^{14} = 10,50$
$H^3 - H^5 = 2$	$H^{13B} - H^{15A} = 1,50$
$H^4 - H^5 = 2$	$H^{13B} - H^{15B} = 0$
$H^{13A} - H^{14} = 7,00$	$H^{14} - H^{15B} = 10,50$
$H^{13A} - H^{13B} = 0,35$	$H^{14} - H^{15A} = 7,00$
$H^{13A} - H^{15A} = 3,00$	$H^{15A} - H^{15B} = 0,50$
$H^{13A} - H^{15B} = 1,50$	

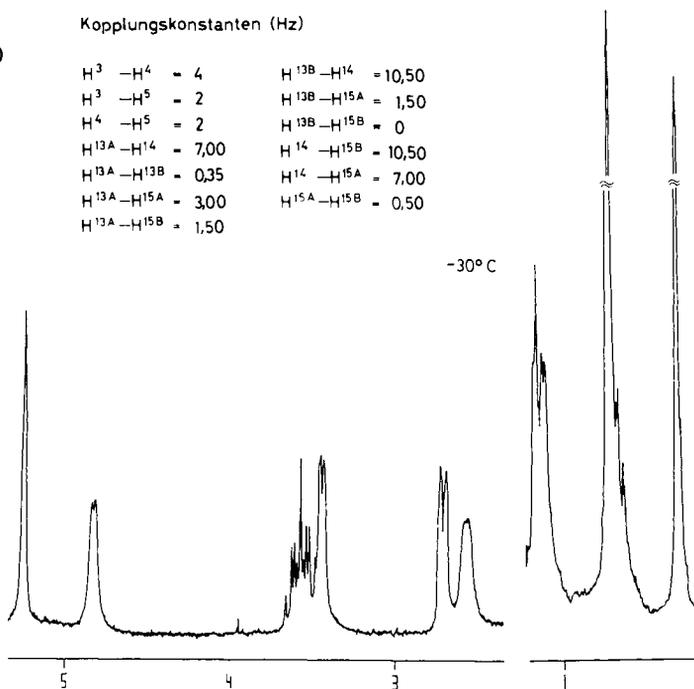
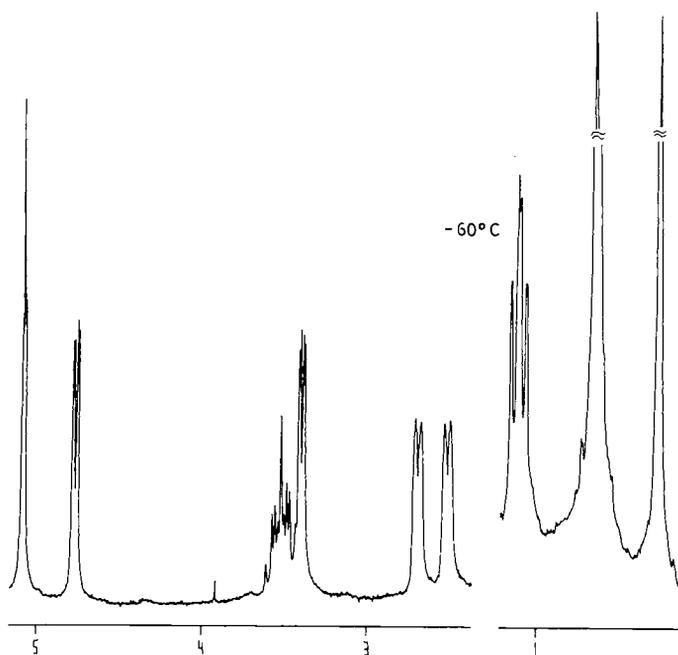


Abb. 3c)



Kopplungskonstanten für  $H^5$  von je 2 Hz auf die Kopplung mit dem benachbarten  $H^4$ -Atom, sowie auf die Fernkopplung mit  $H^3$  zurückzuführen sind. Während für  $H^6$  eine relativ starke Hochfeldverschiebung festgestellt wird (sonst  $\approx 0.6 - 1$  ppm), liegt das Signal der identischen *tert*-Butylprotonen  $H^8 - H^{10}$  wiederum im erwarteten Bereich.

Der Spektrenteil für die  $\pi$ -Allylgruppe entspricht, durch eine Simulation bestätigt, einem AMNXY-System, d.h. einer  $\pi$ -gebundenen Allylgruppe mit 5 chemisch unterschiedlichen Wasserstoffatomen. Da die Kopplungskonstante für die *anti*-Protonen  $H^{13B} - H^{15B}$  nahezu 0 ist, vereinfacht sich das Bandenmuster für diese Protonen gegenüber dem der *syn*-Protonen. Im Spektrum bei  $+40^\circ\text{C}$  kann man erkennen, daß die *anti*-Protonen nicht exakt gleich sind. Mit abnehmender Temperatur von  $+40^\circ\text{C}$  bis ca.  $-30^\circ\text{C}$  geht die Feinstruktur sowohl der Ring- als auch der Allylprotonen kontinuierlich verloren. Ab  $-30^\circ\text{C}$  tritt dann wieder eine Verschärfung der Linien ein, die bei den Ringprotonensignalen sogar stärker in Erscheinung tritt als im Spektrum bei  $+40^\circ\text{C}$ . Das  $H^{13A}$ -Signal ist von den Vorgängen weniger betroffen als das  $H^{15A}$ -Signal. Ebenso macht sich die Verschlechterung der Struktur des  $H^3$ -Signals bis  $-30^\circ\text{C}$  weniger stark bemerkbar als für  $H^4$  und  $H^5$ .

Die Verbreiterung der Linien von  $+40^\circ\text{C}$  bis  $-30^\circ\text{C}$  ist u.E. auf eine Verlangsamung von Ring- und Allylgruppenbewegungen relativ zueinander zurückzuführen, wobei das  $H^{15A}$ -Proton, das sich in unmittelbarer Nachbarschaft von  $B - \text{CH}_3$  befindet, stärker beeinflusst werden könnte als das  $H^{13A}$ -Signal. Die bei Temperaturen unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  beginnende Verschärfung der Signale kann nur daher rühren, daß nun allmählich ein energieärmer Zustand eingefroren wird, wie er möglicherweise in der Röntgenstrukturanalyse zum Ausdruck kommt. Die bessere Auflösung der Ringprotonensignale bei  $-60^\circ\text{C}$  gegenüber  $+40^\circ\text{C}$  ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Verminderung der Quadrupolrelaxation der Bor- und Stickstoffatome zurückzuführen. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **4** (24 ppm,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}, \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) zeigt, daß gegenüber dem Anion in **1** (26 ppm) durch die Komplexbildung keine große Veränderung in der elektronischen Umgebung des Boratoms stattfindet, was im Gegensatz zu den Beobachtungen bei Azaborolinyln-Sandwichkomplexen oder bei **2** steht. Es ist anzunehmen, daß dieses Verhalten auf die unsymmetrische Bindung des Ringes an das Molybdän zurückzuführen ist, da sich hierdurch, wie erläutert, der  $B - \text{Mo}$ -Abstand vergrößert und der Metall-Bor-Rückbindungsanteil verringert wird.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Landesamt für Forschung in Nordrhein-Westfalen* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Bei der Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren war uns Herr Ing. grad. *H. Bandmann* außerordentlich behilflich, wofür wir ihm 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.

(1-*tert*-Butyl-2-methyl- $\eta$ -1,2-azaborolinyl)tricarbonylmangan (2): Zu einer Lösung von 2.64 g (6.5 mmol)  $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$  in 50 ml THF werden bei  $-60^\circ\text{C}$  0.99 g (6.5 mmol) frisch dargestelltes **1**<sup>7)</sup> in 20 ml THF getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird die Lösung 3 h gerührt, sodann entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. Das zurückbleibende Öl wird in 80 ml Petrolether (40–60°C) 48 h gerührt. Die Lösung wird vom Rückstand befreit und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der gelbe Rückstand läßt sich bei  $35^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$  Torr sublimieren und ergibt 0.25 g (14%) **2** in Form feiner gelber Nadeln.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BMnNO}_3$  (275.0) Ber. C 48.04 H 5.50 N 5.09  
Gef. C 48.02 H 5.63 N 5.09 Molmasse 275 (MS)

$\pi$ -Allyl(1-*tert*-butyl-2-methyl- $\eta$ -1,2-azaborolinyl)dicarbonylmolybdän (4): 1.78 g (13.0 mmol) frisch destilliertes **3**<sup>7)</sup> und 1.72 g (6.5 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  in 100 ml Petrolether (40–60°C) werden bei  $80^\circ\text{C}$  mit einer 300-W-Vitalux-Lampe der Firma Osram 30 h bestrahlt. Die anfänglich klare Lösung färbt sich unter CO-Entwicklung zuerst gelb, dann dunkelbraun. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, trennt die Lösung vom Ungelösten und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Überschüssiges  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  wird bei  $30^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr sublimiert. Reines **4** erhält man durch Sublimation bei  $80^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-4}$  Torr. Ausb. 0.53 g (25%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BMoNO}_2$  (329.1) Ber. C 47.45 H 6.13 N 4.26  
Gef. C 47.80 H 6.10 N 4.13 Molmasse 329 (MS)

- 
- 1) IX. Mittel.: G. Schmid und R. Boese, Z. Naturforsch., Teil B, **386**, 485 (1983).  
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**, 84 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 49; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 68 (1982).  
7) G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann und R. Boese, Chem. Ber. **115**, 3830 (1982).  
8) S. Amirkhalili, R. Boese, U. Höhner, D. Kampmann, G. Schmid und P. Rademacher, Chem. Ber. **115**, 732 (1982).  
9) G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika und R. Boese, Chem. Ber. **116**, 951 (1983).  
10) J. W. Faller, D. F. Chodosh und D. Katahira, J. Organomet. Chem. **187**, 227 (1980).  
11) P. S. Bratermann, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, London, New York, San Francisco 1975.

[143/83]