

Azaborolinyl-Komplexe, XIII<sup>1)</sup>

## Synthese und Eigenschaften von Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- $\eta^3$ -1,2-azaborolinylnickel

Günter Schmid\*, Detlef Kampmann, Uwe Höhner, Dieter Bläser\*<sup>1)</sup> und Roland Boese\*<sup>1)</sup>

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

Eingegangen am 20. Mai 1983

Die Reaktion von 1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium (**1**) mit NiBr<sub>2</sub> führt zum Sandwichkomplex Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- $\eta^3$ -1,2-azaborolinylnickel (**2**). Erstmals wird beobachtet, daß der Azaborolinyl-Ring nicht als  $\eta^5$ -, sondern als  $\eta^3$ -Ligand dient. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen von zwei Isomeren (**2a**, **b**), von denen eines röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnte. Danach haben nur die drei Ringkohlenstoffe bindende Abstände zum Nickelatom, während Bor und Stickstoff keine kovalenten Wechselwirkungen mit dem Metall zeigen. Die Lage der Ringprotonen-Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weicht charakteristisch von der Lage in anderen Azaborolinyl-Sandwichkomplexen und in  $\pi$ -Allylverbindungen ab.

**Azaborolinyl Complexes, XIII<sup>1)</sup>**

### Synthesis and Properties of Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- $\eta^3$ -1,2-azaborolinylnickel

The reaction of 1-*tert*-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium (**1**) with NiBr<sub>2</sub> leads to the sandwich complex bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- $\eta^3$ -1,2-azaborolinylnickel (**2**). For the first time it is noticed that the azaborolinyl ring does not serve as  $\eta^5$  but as  $\eta^3$  ligand. The <sup>1</sup>H NMR spectrum shows the existence of two isomers (**2a**, **b**), one of them could be investigated by X-ray analysis. As a result only the three ring carbon atoms possess binding distances to the nickel atom, whereas boron and nitrogen do not show any covalent interactions with the metal. The position of the signals of the ring protons in the <sup>1</sup>H NMR spectrum differs characteristically from the position in other azaborolinyl sandwich complexes and in  $\pi$ -allyl compounds.

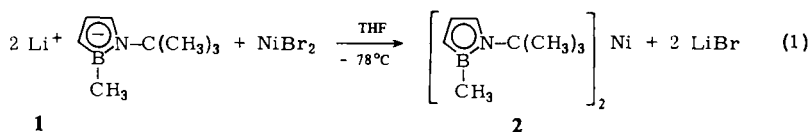
Im Rahmen dieser Reihe haben wir über Synthese und Strukturen verschiedener 1,2-Azaborolinyl-Sandwichkomplexe des Vanadiums, Eisens und Cobalts berichtet. Diese Verbindungen sind auf Grund ihrer isoelektronischen Beziehungen zu den klassischen Metallocenen von besonderem Interesse, wobei der Symmetrieverlust beim Übergang vom C<sub>5</sub>- zum chiralen C<sub>3</sub>BN-Ringgerüst zusätzliche strukturelle Aspekte liefert<sup>2–4)</sup>. Eine weitere Besonderheit konnten wir in den Strukturen der Cobaltocen-analogen Azaborolinyl-Komplexe entdecken: das Cobaltatom ist in fast allen Fällen durchschnittlich 0.2 Å aus den Ringmitten in Richtung der drei Kohlenstoffatome verschoben. Diese Verlagerung, die im Cobaltocen nach den Röntgenstrukturanalysen nicht

\*<sup>1)</sup> Röntgenstrukturanalyse.

nachweisbar ist, ist u. E. dem Bestreben des Cobalts, der 19-Elektronenkonfiguration auszuweichen, zuzuschreiben. Während die Äquivalenz der C-Atome im Cobaltocen diesen Effekt nicht erkennen läßt, führt die Störung des C<sub>5</sub>-Systems durch die BN-Gruppe schon bei Raumtemperatur zur signifikanten Verlagerung des Cobaltatoms von der Ringmitte. Dieser Effekt sollte bei den 20-Elektronenkomplexen des Nickels noch deutlicher in Erscheinung treten. Aus diesem Grund versuchten wir die Synthese und Strukturaufklärung von Bis(1,2-azaborolinyll)nickel, über die wir nachfolgend berichten.

### Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von 1-*tert*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium (**1**) mit wasserfreiem Nickelbromid bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in THF führt zu Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyll)nickel (**2**). Dieses kann in Form olivgrüner Plättchen durch Sublimation bei  $30^{\circ}\text{C}/10^{-4}$  Torr mit 30% Ausbeute erhalten werden.



Das schon früher von uns zur Synthese von Azaborolinyll-Sandwichkomplexen benutzte Lithiumsalz **1** konnten wir bisher nicht in Substanz isolieren und haben deshalb frisch hergestellte THF-Lösungen verwendet<sup>2-5</sup>). Mittlerweile gelang uns die Darstellung reiner fester Proben von **1**. Dazu wurde das in THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus Li(TMP) (TMP = Tetramethylpiperidid) und 1-*tert*-Butyl-2-methyl- $\Delta^3$ -1,2-azaborolin<sup>6</sup>) erzeugte Li-Salz **1** mit Petrolether in der Kälte ausgefällt. Der Niederschlag muß sofort abgesaugt werden, da er sonst schnell ölig wird und nicht mehr isoliert werden kann. Auf diese Weise kann hellgelbes solvatfreies **1** mit etwa 50% Ausbeute und in analysenreiner Form gewonnen werden. Üblicherweise genügt es für Umsetzungen nach Gl. (1) jedoch nach wie vor, die THF-Lösungen von **1** direkt zu verwenden.

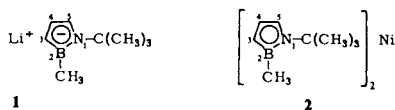
### Spektroskopische Untersuchungen

Das *Massenspektrum* (exp. Teil) entspricht weitgehend den Spektren früher untersuchter Azaborolinyll-Sandwichkomplexe. Neben dem Molekülpeak ist die Abspaltung von Methyl- und *tert*-Butylgruppen sowie die Bildung des Halbsandwich-Ions bei  $m/e = 194$  typisch. Allerdings tritt bei **2** nicht wie meistens das Ion des Liganden selbst, sondern bei  $m/e = 137$  das des protonierten Ringes auf. In 1-*tert*-Butyl-2-methyl- $\eta^3$ -1,2-azaborolinyll-Komplexen des Mangans und Molybdäns konnte das Ion des neutralen Rings ebenfalls beobachtet werden<sup>7</sup>). Auf die Diskussion der Fragmentierung der Ringe selbst wird hier verzichtet.

*Kernresonanzspektren:* Wie schon bei früher beschriebenen 1,2-Azaborolinyll-Sandwichkomplexen lassen sich auch bei **2** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch zwei Isomere nachweisen (**2a**, **b**). Allerdings ist es uns bisher nicht gelungen, beide Formen zu trennen, so daß die Zuordnung der Signale zu dem röntgenstrukturanalytisch untersuchten Isomeren nicht sicher erfolgen kann. Wir gehen davon aus, daß die Isomeren **2a** und **b** wiederum

durch die gleich- bzw. gegenläufige Anordnung der Azaborolinyllringe gebildet werden. In Tab. 1 sind die  $^1\text{H}$ - sowie  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von **1**, **2a** und **2b** zusammengestellt.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von **1**, **2a** und **2b** ( $\delta$ -Werte in ppm, gegen TMS bzw.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ;  $J$  in Hz)



	3-H	4-H	5-H	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{11}\text{B}$	
				BCH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
<b>1</b>	3.81 (1) (dd) $J_{3,4} = 5.0$ $J_{3,5} = 2.5$	5.61 (1) (2 d) $J_{4,3} = 5.0$ $J_{4,5} = 2.5$	5.91 (1) (dd) $J_{5,4} = 2.5$ $J_{5,3} = 2.5$	0.53 (3) (s)	1.39 (9) (s)	26.5 ± 1
<b>2a</b>	5.55 (1) (dd) $J_{3,4} = 5.0$ $J_{3,5} = 2.0$	6.17 (1) (2 d) $J_{4,3} = 5.0$ $J_{4,5} = 2.0$	5.34 (1) (dd) $J_{5,4} = 2.0$ $J_{5,3} = 2.0$	0.39 (3) (s)	0.98 (9) (s)	27 ± 1
<b>2b</b>	4.96 (1) (dd) $J_{3,4} = 5.0$ $J_{3,5} = 2.0$	6.46 (1) (2 d) $J_{4,3} = 5.0$ $J_{4,5} = 2.0$	5.66 (1) (dd) $J_{5,4} = 2.0$ $J_{5,3} = 2.0$	0.28 (3) (s)	0.98 (9) (s)	27 ± 1

Im Gegensatz zu allen bislang kernresonanzspektroskopisch untersuchten Azaborolinyllkomplexen ist bei beiden Isomeren von **2** eine starke Verschiebung bei gleichzeitiger Änderung der Reihenfolge der Ringprotonensignale zu beobachten. Durch Entkopplungsexperimente sowie Spektrenvergleich konnte das Signal bei höchstem Feld stets der dem Bor benachbarten, dasjenige bei tiefstem Feld stets der dem Stickstoff benachbarten CH-Gruppe zugeordnet werden. Dies ist auch beim Li-Salz **1** der Fall. Die gute Auflösung der Signale erlaubte zuletzt<sup>7)</sup>, wie auch in diesem Fall, eine durch Entkopplungsexperimente weitgehend sichergestellte Zuordnung der Kopplungen. So wird bei **1** für 3-H ein durch Kopplung mit 4-H erzeugtes Dublett mit  $J = 5.0$  Hz beobachtet, das durch 5-H ( $J = 2.5$  Hz) aufgespalten wird. Für 4-H werden, wie erwartet, zwei Dubletts durch Kopplung mit 3-H ( $J = 5.0$  Hz) und mit 5-H ( $J = 2.5$  Hz) registriert. Das Signal für 5-H bei 5.91 ppm gleicht einem Triplett, muß jedoch aus zwei sich überlagernden Dubletts mit gleichen Kopplungskonstanten von 2.5 Hz bestehen, wobei die Kopplung mit dem fernen 3-H ebenso stark ist wie die mit dem benachbarten 4-H. Dies ist in Übereinstimmung mit der starken 3-H/4-H- und der schwachen 4-H/5-H-Kopplung. Ganz analoge Beobachtungen wurden von uns kürzlich an  $\pi$ -Allyl( $\eta^5$ -1,2-azaborolinyll)dicarbonylmolybdän gemacht<sup>7)</sup>.

Beim Übergang von **1** nach **2a** werden die Signale für 3- und 4-H von 3.81 nach 5.55 bzw. von 5.61 nach 6.17 ppm tieffeldverschoben, während das Signal für 5-H eine leichte Hochfeldverschiebung erfährt, jedoch in dem gewohnten Bereich verbleibt. Noch nie zuvor konnte das Bor benachbarte 3-Proton tiefer als 3.0–3.8 ppm gefunden

werden. Für **2b** wird prinzipiell die gleiche Beobachtung gemacht, doch ist die Tieffeldverschiebung von 3-H nicht so drastisch, so daß das Signal bei 4.96 ppm noch auf der Hochfeldseite von 5-H liegt.

In diesem Zusammenhang ist die Lage des  $^{11}\text{B}$ -Signals von Wichtigkeit: Gegenüber dem Signal im Anion **1** tritt durch die Komplexierung praktisch keine Änderung ein, während sonst generell eine charakteristische Hochfeldverschiebung zu beobachten ist.

Diese auffallenden Befunde sind wohl nur mit den Besonderheiten in der Molekülstruktur von **2** zu erklären, die an einem der beiden Isomeren aufgeklärt werden konnte. Die Diskussion der NMR-Ergebnisse soll deshalb zusammen mit den Strukturdaten erfolgen.

### Röntgenstrukturanalyse\*) eines Isomeren von **2** und Diskussion

Ein Einkristall ( $0.12 \times 0.10 \times 0.002$  mm) wurde unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas in einer Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Struktur und Meßdaten:  $a = 1140.8(10)$ ,  $b = 1072.2(10)$ ,  $c = 783.8(6)$  pm;  $\beta = 103.03(7)^\circ$ ;  $V = 0.934(1) \cdot 10^9$  pm $^3$  (aus 11 zentrierten Reflexen verfeinert); Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $Z = 2$ ;  $D_c = 1.18$  g/cm $^3$ ;

Tab. 2. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$  bzw. isotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-8\pi^2U_{\text{iso}}(\sin\Theta/\lambda)^2]$  für ein Isomeres von **2**. Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	$U_{11}/U_{\text{iso}}$
Ni	1	0	1	0.045(1)
B(2)	0.8137(10)	-0.0145(16)	1.0952(14)	0.048(4)
N(1)	0.7840(7)	0.0630(7)	0.9367(10)	0.039(3)
C(3)	0.9256(9)	0.0472(10)	1.2042(13)	0.053(4)
C(4)	0.9537(10)	0.1499(12)	1.1156(17)	0.058(4)
C(5)	0.8791(11)	0.1511(11)	0.9494(15)	0.051(3)
C(6)	0.7449(10)	-0.1311(10)	1.1485(16)	0.080(4)
C(7)	0.6889(10)	0.0589(9)	0.7703(14)	0.050(3)
C(8)	0.7438(9)	0.0284(12)	0.6183(13)	0.084(4)
C(9)	0.6255(12)	0.1833(10)	0.7404(18)	0.100(5)
C(10)	0.5954(11)	-0.0395(10)	0.7862(16)	0.085(5)
H(3)	0.977(5)	0.029(8)	1.316(5)	0.06(2)
H(4)	1.023(4)	0.202(6)	1.150(11)	0.06(2)
H(5)	0.865(7)	0.204(6)	0.848(6)	0.06(2)
$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
0.049(1)	0.043(1)	-0.003(2)	0.009(1)	0.001(2)

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50481, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$\mu(\text{Mo-K}\alpha, \text{ Graphitmonochromator}) = 10.4 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2\Theta$ :  $\omega$ -scan Datensammlung von 681 unabhängigen Reflexen im  $2\Theta$ -Bereich von  $3-40^\circ$ , davon 462 beobachtet ( $F_o \geq 4\sigma(F)$ ). Die Strukturlösung mit direkten Methoden und die Strukturverfeinerung erfolgten mit den SHELXTL-Programmen. Die Methyl-Wasserstoffatomlagen wurden berechnet und als starre Gruppen (H-C-H-Winkel  $109.5^\circ$ ; C-H-Abstand 96 pm) mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert, während die Wasserstoffatomlagen des Heterocyclus einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und ebenfalls mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert wurden.  $R = 0.061$ ,  $R_w = 0.042$ ;  $R = \sum |(F_o - F_c)| / \sum F_o$ ,  $R_w = \sum (|F_o - F_c| / \sigma_F) / (F_o / \sigma_F)$ . Die maximale Restelektronendichte betrug  $0.41 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und Temperaturparameter, Tab. 3 die wichtigsten Bindungslängen und -winkel des untersuchten Isomeren von 2.

Tab. 3. Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) in einem Isomeren von 2. (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Stelle(n) der Zahlenwerte)

Abstände		Winkel	
Ni - N(1)	250(1)	N(1) - B(2) - C(3)	103,5(11)
Ni - B(2)	241(1)	N(1) - B(2) - C(6)	129,5(9)
Ni - C(3)	204(1)	C(3) - B(2) - C(6)	126,9(10)
Ni - C(4)	197(1)	B(2) - C(3) - C(4)	109,0(9)
Ni - C(5)	211(1)	C(3) - C(4) - C(5)	108,6(10)
N(1) - B(2)	147(2)	C(4) - C(5) - N(1)	110,8(10)
B(2) - C(3)	152(2)	C(5) - N(1) - B(2)	106,8(6)
C(3) - C(4)	138(2)	C(5) - N(1) - C(7)	118,1(8)
C(4) - C(5)	139(2)	B(2) - N(1) - C(7)	134,7(8)
C(5) - N(1)	143(1)	C(8) - C(7) - C(9)	109,9(10)
B(2) - C(6)	158(2)	C(8) - C(7) - C(10)	109,8(9)
N(1) - C(7)	150(1)	C(9) - C(7) - C(10)	107,7(10)
C(7) - C(8)	150(2)		
C(7) - C(9)	151(2)		
C(7) - C(10)	153(2)		

In Abb. 1 fällt vor allem die starke entgegengesetzt gerichtete Verschiebung der Azaborolinyrings gegenüber dem Nickelatom auf, das sich im Symmetriezentrum (0/0/0) befindet und 44.5 pm von den Ringmitten in Richtung der drei Ringkohlenstoffatome entfernt ist. Auch aus den Bindungsabständen zwischen Nickel und den Ringatomen kann dies ersehen werden. Während die Ni-B- und Ni-N-Abstände gegenüber denen in anderen Azaborolinyl-Sandwichkomplexen stark verlängert sind, sogar außerhalb der Einfachbindungsabstände liegen, sind die Wechselwirkungen mit den Kohlenstoffatomen C(3)-C(5) stark und unmittelbar mit jenen in Nickel-allylkomplexen zu vergleichen<sup>8)</sup>. Auch die Tatsache, daß der Ni-C(4)-Abstand signifikant kürzer ist als die Ni-C(3)- bzw. Ni-C(5)-Abstände stimmt mit den Befunden an  $\pi$ -Allylkomplexen

überein. Da die Bindungsabstände und -winkel in den wegen der Centrosymmetrie identischen Azaborolinylringen nicht charakteristisch von denen in anderen Azaborolinylkomplexen abweichen, brauchen sie an dieser Stelle nicht diskutiert zu werden. Vielmehr soll die erwähnte Verschiebung der Ringe im Zusammenhang mit den Strukturen früher untersuchter Azaborolinyl-Sandwichkomplexe sowie den auffallenden Kernresonanzdaten genauer betrachtet werden.

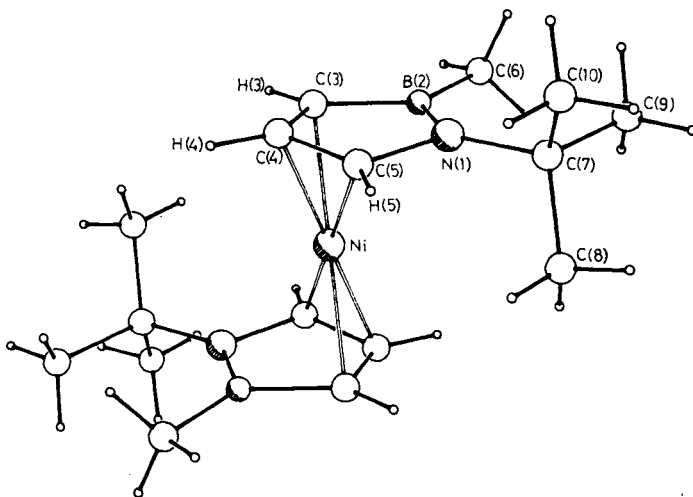


Abb. 1. Molekülstruktur eines Isomeren von 2

Mit der Synthese und strukturellen Untersuchung von Bis( $\eta^5$ -1,2-Azaborolinyl)-Übergangsmetall-Sandwichkomplexen des Vanadiums, Eisens, Cobalts und Nickels bietet sich nunmehr ein Vergleich von 15-, 18-, 19- und 20-Elektronenkomplexen an. Während alle Verbindungen wegen der gleich- und gegenläufigen Anordnung der Ringe in je zwei isomeren Formen auftreten und sich somit gleichartig verhalten, unterscheiden sie sich jedoch in der erwähnten Verschiebung der Ringe voneinander. In den untersuchten Vanadium- und Eisenkomplexen befinden sich die Metallatome exakt unter- bzw. oberhalb der Ringmitten. Bei den Cobaltkomplexen beobachten wir erstmals eine Verschiebung des Metalls aus den Ringmitten um ca. 20 pm, beim Nickelkomplex be-

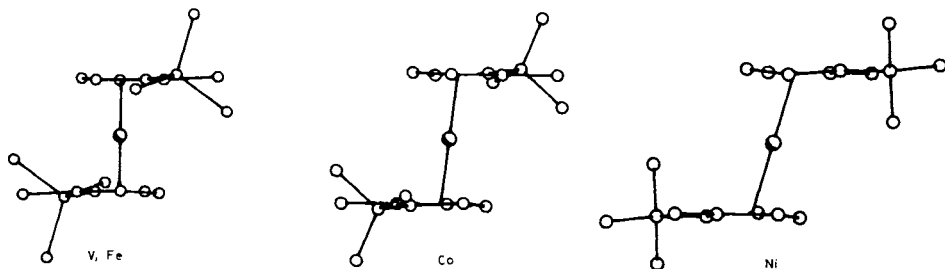


Abb. 2. Seitenansicht von Bis( $\eta^5$ -1,2-azaborolinyl)übergangsmetall-Sandwichkomplexen

trägt diese Abweichung nunmehr 44.5 pm. Da die Ringe nahezu gleichartig substituiert sind  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3/\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ , kommen sterische Gründe für diese Befunde nicht in Betracht. Vielmehr müssen die elektronischen Gegebenheiten Ursache der Ring- (bzw. Metall-)verschiebung sein. Bei der Beschreibung der Co-Komplexe<sup>2)</sup> haben wir auf diese Tatsache bereits hingewiesen und vermutet, daß das Co-Atom, dem Elektronendruck des Stickstoffs ausweichend, sich in Richtung der drei C-Atome bewegt. In dem 20-Elektronenkomplex **2** finden wir nun diesen Effekt in noch deutlich verstärktem Maße. In Abb. 2 sind die drei verschiedenen Strukturen zum Vergleich nebeneinander dargestellt.

Die Verschiebung der Metalle aus den Ringmitten beim Übergang von Vanadium oder Eisen zu Cobalt und Nickel ist insoweit verständlich, als diese der 19- bzw. 20-Elektronenkonfiguration auszuweichen versuchen. Dies ist bei den heteroaromatischen Azaborolinylingen durch die BN-Störung offensichtlich leicht möglich. Die Verlagerung des Metalls von den Heteroelementen in Richtung der C-Atome verringert die Elektronendichte am Metall. Man sieht aber, daß die Entfernung des Nickels vom B- und N-Atom nicht im selben Ausmaß geschieht. Der Ni-N-Abstand ist mit 250 pm deutlich größer als der Ni-B-Abstand mit 241 pm. In Tab. 4 sind die Metall-Bor- und Metall-Stickstoff-Abstände aller bislang untersuchten Azaborolinyl-Komplexe enthalten.

Tab. 4. Metall-Bor- und Metall-Stickstoff-Bindungslängen in verschiedenen Azaborolinyl-Komplexen (pm) (Ab = verschieden substituierte  $\eta^2$ -Azaborolinyl-Liganden)

Verbindungstyp	M – B	M – N	Lit.
(Ab) <sub>2</sub> V	236.9	221.8	2)
(Ab)Mo(CO) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )	252.4	232.7	7)
[(Ab)Fe(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	225.8	215.1	9)
(Ab)Fe(CO) <sub>2</sub> I	218.6	209.4	9)
(Ab) <sub>2</sub> Fe	214	201	2)
	210	202	2)
	215.9	201.2	3)
(Ab) <sub>2</sub> Co	223	221	2)
	221	221	2)
	223	221	5)
	224	223	4)
	220	220	4)
(Ab) <sub>2</sub> Ni	241	250	

Man erkennt folgenden Gang: In den Vanadium-, Molybdän- und Eisenkomplexen sind, entsprechend der Differenz in den Kovalenzradien, die M – B-Abstände 5 – 7% länger als die M – N-Abstände. In den Cobaltverbindungen werden beide Abstände wegen der Verschiebung der Ringe größer, jedoch unterschiedlich stark, so daß nun die Co – B- und Co – N-Abstände nahezu gleich lang sind. Somit entfernt sich das Metallatom stärker vom Stickstoff als vom Boratom. Im Falle des hier zu diskutierenden Nickelkomplexes kommt es sogar zur Umkehrung des Abstandverhältnisses: Der Ni – N-Abstand ist deutlich länger geworden als der Ni – B-Abstand. Dies macht noch einmal deutlich, daß die Metallatome mit mehr als 8 Valenzelektronen dem Elektronendruck des Stickstoffs ausweichen, wovon zwangsläufig auch die Metall-Bor-Bindung

beeinflusst wird, wenn auch in verringertem Ausmaß. Auch das dem N benachbarte C(5)-Atom ist davon betroffen, denn sein Abstand zum Nickel beträgt 211 pm, während Ni–C(3) und Ni–C(4) signifikant kürzer sind.

Die Metallatome in den Azaborolinylkomplexen haben somit dank der Heteroatome Stickstoff und Bor die Möglichkeit, den 19- bzw. 20-Elektronenkonfigurationen teilweise auszuweichen. Dies ist bei den isoelektronischen Metallocenen nicht der Fall. Die Äquivalenz aller C-Atome in den C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringen bedingt eine zentrale Lage von Cobalt und Nickel. Möglicherweise könnte bei sehr tiefen Temperaturen ein ähnlicher Effekt beobachtbar sein. Immerhin zeigt die Röntgenstrukturanalyse von Nickelocen bei 101 K bereits eine Entfernung des Nickels aus den Ringmitten um 3 pm<sup>10)</sup>. Strukturuntersuchungen an Cobaltocenen wurden nur bei Raumtemperatur vorgenommen<sup>11)</sup>, wo erwartungsgemäß keine Asymmetrie beobachtbar wird<sup>\*)</sup>. Um ähnliche signifikante Effekte wie in den Azaborolinylkomplexen zu beobachten, müßte vermutlich bei der Temperatur von flüssigem Helium gearbeitet werden.

Ein Zusammenhang zwischen der gefundenen Struktur und den <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektren mit den unerwarteten chemischen Verschiebungen ist naheliegend. Für beide im <sup>1</sup>H-Spektrum beobachtbaren Isomeren gilt gleichermaßen, daß gegenüber dem freien Anion in **1** die Protonensignale der dem N benachbarten CH-Gruppen 5-H geringfügig hochfeld-, die 3-H- und 4-H-Signale unterschiedlich, aber stark tieffeld verschoben werden. Die Struktur des untersuchten Isomeren deutet eine  $\pi$ -allylartige Bindung der 3-Ring-C-Atome an das Nickel an, zumal die C–C-Abstände gleich lang sind. In den  $\eta^5$ -Azaborolinyl-Sandwichkomplexen führte die  $\pi$ -Bindung jedoch stets zu der erwarteten Hochfeldverschiebung der Ringprotonensignale gegenüber denen in **1**. Die Tieffeldverschiebung der 3-H- und 4-H-Signale in **2** signalisiert eine bemerkenswerte Entschirmung dieser Protonen, wobei die Signale von **2a** mit den Bindungsabständen des röntgenographisch untersuchten Isomeren korrespondieren: Der kürzeste Ni–C-Abstand [C(4)] bedingt die stärkste Tieffeldverschiebung des zugehörigen Protons 4-H, der längste Ni–C-Abstand [C(5)] hat eine geringe Hochfeldverschiebung des 5-H-Signals zur Folge. Die sichere Zuordnung von **2a** zu dem strukturanalytisch untersuchten Isomeren kann jedoch erst nach der Strukturauflösung des zweiten Isomeren getroffen werden. Die Beziehung zwischen den Nickel-Kohlenstoffabständen und den Protonensignalen können mit der Wechselwirkung des Nickels mit den Wasserstoffatomen über unbesetzte d-Orbitale erklärt werden, da die Verschiebung des Metalls aus der Ringmitte von einer 20-Elektronen- zu einer 16-Elektronenkonfiguration führt.

Es ist zu erwarten, daß sich die Isomeren **2a** und **b**, wie bisher immer, in der Anordnung der Ringe bezüglich deren Gleich- und Gegenläufigkeit unterscheiden<sup>2-4)</sup>. Demnach ist derzeit anzunehmen, daß **2b** das Isomere mit der gegenläufigen Ringanordnung ist.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. Frau *K. Friedrichs* und Herrn *H. Bandmann* sind wir für die Aufnahme der Massen- bzw. Kernresonanzspektren zu Dank verpflichtet.

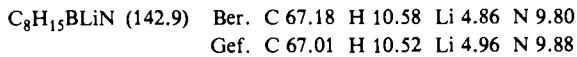
\*) Eine Tieftemperaturstrukturanalyse des Cobaltocens wird von uns derzeit durchgeführt.



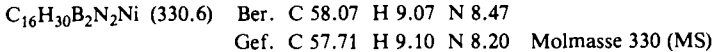
## Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen erfolgten unter Luftausschluß und in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln. – NMR-Spektren: Varian XL-200. – Massenspektren: Varian MAT 312. – Analysen: Analytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen und Analytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr.

*1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolynyllithium (1)*: Aus 0.884 g (6.5 mmol) 1-*tert*-Butyl-2-methyl- $\Delta^3$ -1,2-azaborolin<sup>6)</sup> und 0.918 g (6.5 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin wird entsprechend Lit.<sup>2)</sup> eine THF-Lösung von **1** in 50 ml THF hergestellt, die auf ca. 10 ml eingengt wird. Aus dieser Lösung fällt man mit Petrolether (40–60°C) **1** aus und saugt den Niederschlag sofort ab. Läßt man ihn einige Zeit stehen, so bildet sich ein Öl, das sich in dieser Form nicht isolieren läßt. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 480 mg (52%) des hellgelben, sehr luftempfindlichen Lithiumsalzes **1**.



*Bis(1-tert-butyl-2-methyl- $\eta^3$ -1,2-azaborolynyl)nickel (2)*: Zur Lösung von 13 mmol (1.86 g) **1** in 50 ml THF tropft man bei –78°C eine Suspension von frisch dargestelltem  $\text{NiBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$  (1.42 g, 6.5 mmol). Nach Erwärmen auf Raumtemp. entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und rührt den Rückstand 1 h in Petrolether (40–60°C). Die erhaltene olivgrüne Lösung wird von Ungelöstem abgesaugt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation (30°C/10<sup>-4</sup> Torr) erhält man olivgrünes kristallines **2** als Isomerengemisch **2a/2b**. Ausb. 634 mg (30%). – MS (70 eV): *m/e* (rel. Int. %) = 330 (80) M<sup>+</sup>, 315 (9) (M – CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 274 (38) [M – C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 259 (8) [M – C(CH<sub>3</sub>), – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 218 (100) [M – 2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 194 (11) (M – Ring)<sup>+</sup>, 137 (63) Azaborolin<sup>+</sup>.



- 1) XII. Mitteil.: G. Schmid, U. Höhner und D. Kampmann, Z. Naturforsch., Teil B, **38**, 1094 (1983).
- 2) G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann und R. Boese, Chem. Ber. **115**, 3830 (1982).
- 3) G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika und R. Boese, Chem. Ber. **116**, 951 (1983).
- 4) G. Schmid und R. Boese, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 485 (1983).
- 5) S. Amirkhalili, R. Boese, U. Höhner, D. Kampmann, G. Schmid und P. Rademacher, Chem. Ber. **115**, 732 (1982).
- 6) J. Schulze und G. Schmid, J. Organomet. Chem. **193**, 83 (1980).
- 7) G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, F. Schmidt, D. Bläser und R. Boese, Chem. Ber. **117**, 672 (1984).
- 8) H.-G. Preis, Dissertation, Univ. Essen 1983.
- 9) J. Schulze, R. Boese und G. Schmid, Chem. Ber. **113**, 2348 (1980).
- 10) P. Seiler und J. D. Dunitz, Acta Cryst. **B 36**, 2255 (1980).
- 11) W. Bündler und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **92**, 65 (1975).

[186/83]