

Dihydroazaborolyl-Komplexe<sup>\*)</sup>, XX<sup>1)</sup>**Das dynamische Verhalten BN-gestörter Cyclopentadienyl-Liganden – Synthese und Eigenschaften von (1-*tert*-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl- $\eta^5$ -1*H*-1,2-azaborolyl)-( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)cobalt**

Günter Schmid\* und Frank Schmidt

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

Eingegangen am 25. November 1985

1-*tert*-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl-1*H*-1,2-azaborol (1) und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  reagieren in Petrol-ether bei 60–80°C mit 40% Ausbeute zu dem Halbsandwichkomplex (1-*tert*-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl- $\eta^5$ -1*H*-1,2-azaborolyl)dicarbonylcobalt (2), einer roten Flüssigkeit. Die CO-Liganden in 2 können photolytisch durch 1,5-Cyclooctadien ersetzt werden, wobei sich der flüssige orangerote Titel-Komplex 3 mit 54% Ausbeute bildet. Die behinderte Beweglichkeit der Liganden wird an Hand der temperaturabhängigen NMR-Spektren diskutiert.

**Dihydroazaborolyl Complexes<sup>\*)</sup>, XX<sup>1)</sup>****The Dynamic Behavior of BN Perturbed Cyclopentadienyl Ligands – Synthesis and Properties of (1-*tert*-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl- $\eta^5$ -1*H*-1,2-azaborolyl)-( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadiene)cobalt**

1-*tert*-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl-1*H*-1,2-azaborole (1) and  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  react in petroleum ether at 60–80°C with 40% yield to give the half sandwich complex (1-*tert*-butyl-2,5-dihydro-2-methyl- $\eta^5$ -1*H*-1,2-azaborolyl)dicarbonylcobalt (2), a red liquid. The CO ligands in 2 are substituted photolytically by 1,5-cyclooctadiene with formation of the liquid orange-red title complex 3 in 54% yield. The hindered mobility of the ligands is discussed by means of temperature dependent NMR spectra.

Die Störung des Cyclopentadienyl-Liganden bei Ersatz zweier C-Atome durch die isoelektronische BN-Gruppe zieht elektronische und strukturelle Konsequenzen nach sich, über die wir in einer Reihe von Arbeiten berichtet haben<sup>2)</sup>. Die Prochiralität des  $\text{C}_3\text{BN}$ -Ringes bewirkt bei Sandwichkomplexen  $\text{Ab}_2\text{M}$  ( $\text{Ab}$  = Dihydroazaborolyl) die Bildung von Diastereomeren (Verwendung gleicher oder verschiedener Ringseiten zur Koordination an das Metall), bei Halbsandwichkomplexen des Typs  $\text{AbML}_n$  können Enantiomerenpaare beobachtet werden. Die

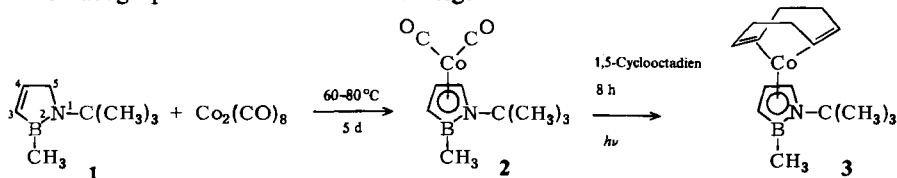
<sup>\*)</sup> Anmerkung zur Nomenklatur: Die traditionelle Bezeichnung „Azaborolinyl“ ist nach der IUPAC-Regel RB-1.2 durch „Dihydroazaborolyl“ zu ersetzen (Pure Appl. Chem. 55, 409, 1983).

unterschiedlichen Donor- und Akzeptoreigenschaften von Bor und Stickstoff gestatten den Metallatomen eine Differenzierung, was ebenfalls zu strukturellen Besonderheiten führt. Obgleich Berechnungen ausstehen, ist davon auszugehen, daß Bor-Metall- und Stickstoff-Metall-Bindungen unterschiedliche Qualitäten aufweisen, wodurch bestimmte Konformationen der Ringe in Sandwichkomplexen gegenüber anderen bevorzugt sein sollten. Wir führen darauf auch die Tatsache zurück, daß entgegen den theoretischen Möglichkeiten jedes der beiden Diastereomeren im festen Zustand offensichtlich immer nur in einer Konformation auftritt. Auch in Lösung beobachtet man (NMR-spektroskopisch) stets nur zwei Verbindungen. In jedem Diastereomeren erzeugen die Protonen der  $2 \times 3$  Ringkohlenstoffatome nur drei  $^1\text{H}$ -NMR-Signale, da sich entsprechende Protonen in einen wie im anderen Ring äquivalente Umgebungen aufweisen. Dies muß bei fixierten Ringen ebenso der Fall sein wie bei rotierenden, weshalb NMR-spektroskopisch nicht entschieden werden kann, ob die  $\text{C}_3\text{BN}$ -Ringe in Sandwichkomplexen rotieren oder nicht. Auch die bislang von uns beschriebenen Halbsandwichkomplexe<sup>3,4)</sup> waren wegen ihrer jeweiligen Beschaffenheit zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens ungeeignet.

Nummehr gelang es uns, auf dem Weg über (1-*tert*-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl- $\eta^5$ -1*H*-1,2-azaborolyl)dicarbonylcobalt ( $\text{AbCo}(\text{CO})_2$ , **2**) (1-*tert*-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl- $\eta^5$ -1*H*-1,2-azaborolyl)( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadien)cobalt ( $\text{AbCoCOD}$ , **3**) herzustellen und NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Die olefinischen COD-Protonen sollten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Aufschluß über das dynamische Verhalten des  $\text{C}_3\text{BN}$ -Ringes geben.

## Synthese

Man läßt das Azaborol **1** in Petrolether bei  $60$ – $80^\circ\text{C}$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  5 Tage reagieren. Der Halbsandwichkomplex **2** entsteht dabei in 40proz. Ausbeute als blutrote Flüssigkeit. Analysenreinen Komplex erhält man durch nachfolgende Chromatographie an silanisierendem Kieselgel.



Die CO-Liganden in **2** lassen sich durch 1,5-COD in Petrolether photolytisch substituieren, wobei **3**, ein orangerotes Öl, in 54proz. Ausbeute erhalten wird. **2** und **3** sind diamagnetische, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Komplexe, die sich jedoch unter Stickstoff unbeschränkt aufbewahren lassen.

## Spektroskopische Untersuchungen

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3** sollten Aufschluß über das dynamische Verhalten des Azaborolyl-Liganden gestatten. In Abb. 1 sind  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aus dem Temperaturbereich  $-80$  bis  $+100^\circ\text{C}$  zwischen 1.5 und 5.0 ppm wieder-

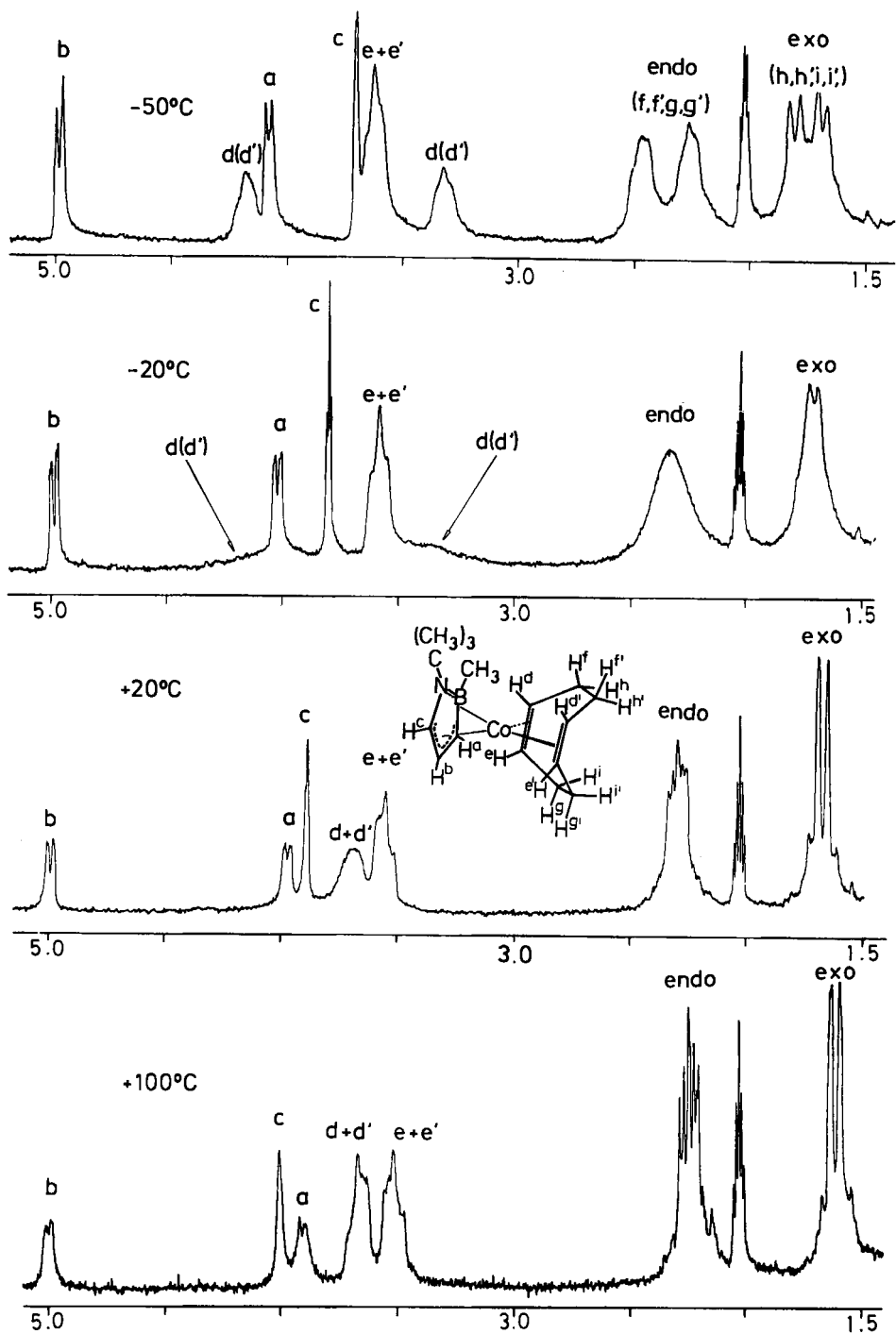


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** im Temperaturbereich von  $-50$  bis  $+100^\circ\text{C}$  (in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ )

gegeben. Bei  $-50^{\circ}\text{C}$  (wie bei  $-80^{\circ}\text{C}$ ) zeigen die Signale der Ab-Protonen a, b und c zwar das übliche Kopplungsmuster, unterscheiden sich in der Reihenfolge jedoch von der in  $(\eta^5\text{-Ab})_2\text{M}$ - und  $(\eta^5\text{-Ab})\text{ML}_n$ -Komplexen, wo das N-benachbarte Proton stets die größte Tieffeldverschiebung aufweist. Dagegen stimmt die hier beobachtete Reihenfolge mit derjenigen eines Isomeren von  $\text{Ab}_2\text{Ni}^{5)}$  überein, wo keine  $\eta^5$ -, sondern eine  $\eta^3$ -Bindung des Ab-Ringes über die drei Kohlenstoffatome an das Nickel im Sinne einer  $\pi$ -Allylgruppe vorliegt.

Überträgt man diese Situation auf diejenige in **3** bei tiefer Temperatur, so wird auch der COD-Teil des Spektrums verständlich. Bei einer angenommenen fixierten Orientierung von B- und N-Atom über den Protonen d und d' (andere Orientierungen würden im Prinzip zu gleichen Aussagen führen) wird sich deren chemische Umgebung unterscheiden, was durch die starke Separierung von d bzw. d' im Spektrum auch dokumentiert wird. Eine Zuordnung der beiden Protonen als B- und N-benachbart scheint jedoch ohne weiteres nicht möglich. Nahezu gleich werden bei dieser Fixierung des Ab-Ringes die olefinischen Protonen e und e' sein, die dem allylischen Teil des Ab-Ringes gegenüberliegen und in einem angedeuteten Multiplett (e + e') erscheinen. Auch die *endo*- und *exo*-Protonen der Methylengruppen spüren die Unsymmetrie des fixierten Ab-Ringes und spalten in zwei Dubletts (h, h', i, i') bzw. Multipletts (f, f', g, g') auf. Eine Zuordnung der Signale zu f, f' und g, g' bzw. h, h' und i, i' kann nicht erfolgen.

Beim Erwärmen der Probe auf  $-20^{\circ}\text{C}$  ist die Fixierung des Ab-Ringes bereits weitgehend aufgehoben, er pendelt mit den B- und N-Atomen zwischen den d- und d'-Positionen. Dadurch geht die Individualität dieser H-Atome weitgehend verloren, man erkennt sie nur noch an sehr breiten Signalen unter a und (e + e'). Auch die Methylenprotonen verlieren weitgehend ihre unterschiedliche chemische Umgebung, so daß f, f' und g, g' zu einem breiten Signal, h, h' und i, i' zu einem Dublett zusammenfallen. Bei  $+20^{\circ}\text{C}$  haben sich d und d' zu einem neuen, breiten Signal zwischen c und (e + e') vereinigt, d. h. die Pendelbewegung des Ab-Ringes ist so schnell geworden, daß zwischen d und d' nicht mehr scharf differenziert wird. Die Signale der Methylenprotonen, die von der Unsymmetrie des Ab-Ringes ohnehin weniger stark betroffen sind, verhalten sich bei  $+20^{\circ}\text{C}$  schon weitgehend „normal“. Ihre Signale gleichen in Lage und Aussehen weitgehend denen von  $(\text{C}_5\text{H}_3)\text{CoCOD}^{6,7)}$  oder auch  $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)\text{CoCOD}^7)$ . Bei  $+100^{\circ}\text{C}$  haben sich d + d' und e + e' zu gleichartigen Signalen entwickelt. Die Signale der Methylenprotonen sind bei dieser Temperatur lediglich noch besser aufgelöst und entsprechen jetzt völlig denen in den Cp-Komplexen bei Raumtemperatur.

Eine Koaleszenz der Signale für die olefinischen COD-Protonen könnte wegen der Prochiralität des Ab-Ringes auch bei freier Rotation nicht erfolgen. Wir deuten die Entwicklung der Signale von tiefer zu hoher Temperatur jedoch so, daß zumindest im beobachteten Bereich eine Rotation des Ab-Ringes noch nicht stattfindet. Diese Annahme wird durch das temperaturabhängige Verhalten der Ringprotonensignale in den Spektren von **3** und **2** unterstützt.

Im Verlaufe der Erwärmung von  $-80$  bis  $+100^{\circ}\text{C}$  bleiben die Ab-Protonensignale a, b und c in ihrer Struktur erhalten, jedoch bewegen sich a und c gegenläufig. Führen wir die

bisher nur bei einem Diastereomeren von  $\text{Ab}_2\text{Ni}^{5)}$  beobachtete Hochfeldlage von c auch hier auf den Allylcharakter der  $\text{C}_3\text{H}_3$ -Gruppe im Ab-Ring zurück, so wird dieser Zustand beim Erwärmen so verändert, daß Signal c bei  $+100^\circ$  gegenüber a bereits tieffeldverschoben ist. Diese Situation findet man bei dem zweiten Diastereomeren von  $\text{Ab}_2\text{Ni}$ , wo aber ebenfalls die Allyl-Koordination des Ab-Ringes vorliegt. Auf 3 bezogen bedeutet dies, daß der Ab-Ring sich hier wie ein en-allyl-Ligand und weniger wie ein aromatisches  $6\pi$ -System verhält. Diese Ergebnisse stimmen gut mit Beobachtungen an  $(\text{RC}_3\text{H}_4)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Komplexen überein<sup>8)</sup>. Auch dort wird ein temperaturabhängiges „cross over“ der Signale der Cyclopentadienylprotonen beobachtet, wobei die durch die elektronenziehenden Substituenten R bedingte Unsymmetrie für die Ausbildung eines en-allyl-Systems auf Kosten des aromatischen Zustandes verantwortlich gemacht wird.

Der Dicarbonylkomplex  $\text{AbCo}(\text{CO})_2$  (**2**) verhält sich bezüglich der Ab-Protonensignale in der Tendenz wie 3, lediglich ist der Effekt nicht so stark ausgeprägt. Bei  $-80^\circ\text{C}$  entspricht die Lage der Signale derjenigen von 3 bei  $+80^\circ\text{C}$ , d. h. die Pendelbewegung des Ab-Ringes in 2 ist bei  $-80^\circ\text{C}$  schon so stark ausgeprägt wie diejenige von 3 bei  $+80^\circ\text{C}$ . Im Raumtemperaturspektrum von 2 beobachtet man dagegen die „normale“ Reihenfolge c, b, a wie in  $(\eta^5\text{-Ab})_2\text{M}$ -Komplexen<sup>2)</sup> und kann daraus nunmehr auf eine Rotation des Ab-Ringes schließen.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3 ist mit den diskutierten Ergebnissen in Übereinstimmung. Bei Raumtemperatur zeigt das Spektrum je zwei Signale für die olefinischen und die Methylenkohlenstoffatome, von denen die ersteren breit sind.

Wir bedanken uns beim *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. Herrn *H. Bandmann* sind wir für die Aufnahme der Kernresonanzspektren, Frau *K. Friedrichs* für die Registrierung der Massenspektren zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Experimente und Messungen wurden unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in absolutierten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR-Spektren: Varian XL-200. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. — Massenspektren: Varian MAT 312. — Analysen: Analytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen.

(1-*tert*-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl- $\eta^5$ -1H-1,2-azaborolyl)dicarbonylcobalt (**2**): 2 ml (13 mmol) 1-*tert*-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol (**1**)<sup>9)</sup> und 2,22 g (6,6 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  werden in 80 ml Petrolether ( $60-80^\circ\text{C}$ ) 5 d unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt auf  $-30^\circ\text{C}$  ab, um gebildetes  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  auszufällen und abzutrennen. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und kondensiert aus dem zurückbleibenden rotschwarzen Öl bei  $80-90^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr 1,3 g (40%) blutrotes 2. Zur weiteren Reinigung kann man eine Pentanlösung von 2 an einer Säule mit silanisiertem Kieselgel chromatographieren. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0,62$  (s; 3H,  $\text{BCH}_3$ ),  $0,84$  (s; 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $4,17$  (dd,  $J_{\text{H}^a, \text{H}^b} = 5$ ,  $J_{\text{H}^a, \text{H}^c} = 1,6$  Hz; 1H,  $\text{H}^a$ ),  $4,83$  (dd,  $J_{\text{H}^b, \text{H}^c} = 5$ ,  $J_{\text{H}^b, \text{H}^e} = 1,6$  Hz; 1H,  $\text{H}^b$ ),  $5,05$  (dd,  $J_{\text{H}^c, \text{H}^a} = J_{\text{H}^c, \text{H}^b} = 1,6$  Hz; 1H,  $\text{H}^c$ ). —  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21 \pm 1$ . —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 90,34$  (s; C-5),  $90,05$  (s; C-4),  $55,16$  (s;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ),  $31,24$  (s;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). Die Signale für C-3 und  $\text{BCH}_3$  sind wegen der Kopplung mit dem Boratom nicht zu erkennen. Ebenso sind die  $^{13}\text{C}$ -Signale für die CO-Gruppen nicht sichtbar. — MS:  $m/z = 251$  (30%,  $\text{M}^+$ ),  $223$  (34;

M – CO), 195 (100; M – 2 CO), 139 (70; M – 2 CO, – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 59 (26; Co). – IR (Pentan): 2020, 1955 cm<sup>-1</sup> (νCO).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BCoNO<sub>2</sub> (251.0) Ber. C 47.85 H 6.02 N 5.58 Gef. C 47.45 H 5.97 N 5.46

(1-tert-Butyl-2,5-dihydro-2-methyl-η<sup>5</sup>-1H-1,2-azaborolyl)(η<sup>4</sup>-1,5-cyclooctadien)cobalt (3): 4.4 g (40.7 mmol) 1,5-Cyclooctadien (Überschuß) und 1.75 g (7.0 mmol) 2 werden in 80 ml Petrolether (60–80°C) 8 h in einer Bestrahlungsapparatur<sup>10</sup> UV-Licht ausgesetzt. Nach dieser Zeit sind im IR-Spektrum der Reaktionslösung nur noch sehr schwache CO-Schwingungen festzustellen. Man saugt von wenig Ungelöstem ab und entfernt alle flüchtigen Anteile i. Vak. Bei 100°C/10<sup>-3</sup> Torr kondensieren 0.95 g 3 als orangefarbenes Öl ab (54%). Erneute fraktionierende Kondensation zur Entfernung letzter Spuren von COD liefert analysenreines Produkt. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ = 0.39 (s; 3H, BCH<sub>3</sub>), 1.26 (s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.76 (m; 4H, *exo*-H von COD), 2.38 (m; 4H, *endo*-H von COD), 3.66 (m; 2H, CH von COD), 3.81 (br. s; 2H, CH von COD), 3.96 (s; 1H, H<sup>a</sup>), 4.09 (d, J<sub>H<sup>a</sup>,H<sup>b</sup></sub> = 5 Hz; 1H, H<sup>a</sup>), 5.08 (d, J<sub>H<sup>a</sup>,H<sup>a</sup></sub> = 5 Hz; 1H, H<sup>b</sup>). – <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 18 ± 1. – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 89.83 (s; C-5), 85.64 (s; C-4), 67.90 (br. s; CH von COD), 65.90 (br. s; CH von COD), 55.84 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.38 (s; CH<sub>2</sub> von COD), 32.28 (s; CH<sub>2</sub> von COD), 31.63 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Die Zuordnung der COD-Signale erfolgte mit Hilfe eines INEPT-Spektrums. Die <sup>13</sup>C-Signale für C-3 und BCH<sub>3</sub> können wegen der Kopplung mit dem Boratom nicht beobachtet werden. – MS: m/z = 303 (100%; M<sup>+</sup>), 195 (20; M – COD), 139 (48; M – COD, – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 59 (62; Co).

C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>BCoN (303.1) Ber. C 63.39 H 8.98 N 4.62 Gef. C 63.33 H 10.03 N 4.86

CAS-Registry-Nummern

2: 100938-85-0 / 3: 100938-84-9

<sup>1)</sup> XIX. Mitteil.: G. Schmid, D. Zaika und R. Boese, *Angew. Chem.* **97**, 581 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 602 (1985).

<sup>2)</sup> Zusammenfassender Überblick: G. Schmid, *Comments Inorg. Chem.* **4**, 17 (1985).

<sup>3)</sup> G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, F. Schmidt, D. Bläser und R. Boese, *Chem. Ber.* **117**, 672 (1984).

<sup>4)</sup> G. Schmid, F. Schmidt und R. Boese, *Chem. Ber.* **118**, 1949 (1985).

<sup>5)</sup> G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Bläser und R. Boese, *Chem. Ber.* **117**, 1052 (1984).

<sup>6)</sup> R. B. King, P. M. Treichel und F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3593 (1961).

<sup>7)</sup> Privatmitteilung H. Bönemann, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

<sup>8)</sup> M. Arthurs, S. M. Nelson und M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 779.

<sup>9)</sup> J. Schulze und G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **193**, 83 (1980).

<sup>10)</sup> Hersteller: Fa. O. Fritz (NORMAG), 6238 Hofheim/Taunus, mit 150 W Original Hanau Hg-Hochdrucklampe.

[267/85]