

Dihydroazaboroly-Komplexe, XXII¹⁾

Zur Chemie des (Dihydroazaboroly)eisen-Kations

Günter Schmid* und Gerd Barbenheim

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

Eingegangen am 22. September 1986

Der *p*-Xylol-Ligand in (1-*tert*-Butyldihydro-2-methyl- η^5 -1*H*-1,2-azaborolyl)(*p*-xylol)eisen-hexafluorophosphat, [AbFe(*p*-xylol)]PF₆ (1), läßt sich durch verschiedene Substituenten verdrängen: [AbFe[P(OMe)₃]₃]PF₆ (2), [AbFe(PMe₃)₃]PF₆ (3) und [AbFe(CH₃CN)(PMe₃)₂]PF₆ (4) bilden sich leicht unter Photolysebedingungen. In 4 kann CH₃CN durch CO verdrängt werden zu [AbFe(CO)(PMe₃)₂]PF₆ (7). Der Tricarbonylkomplex [AbFe(CO)₃]BF₄ (8) ist nur aus AbFe(CO)₂I, CO und AgBF₄ zugänglich. 1 addiert H⁻ und D⁻ an den *p*-Xylol-Ring in *exo*-Stellung, wobei sich die Cyclohexadienylkomplexe AbFe(1,4-dimethylcyclohexadienyl) (5) und AbFe(*exo*-6-deuterio-1,4-dimethylcyclohexadienyl) (6) bilden, die als Diastereomergemische anfallen. Auch der entsprechende Mesitylenkomplex reagiert in analoger Weise und führt mit H⁻ zu AbFe(1,3,5-trimethylcyclohexadienyl), mit D⁻ zu AbFe(*exo*-6-deuterio-1,3,5-trimethylcyclohexadienyl). ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ³¹P-, IR- und Massenspektren charakterisieren Struktur- und Bindungsverhältnisse.

Im Rahmen dieser Reihe berichteten wir kürzlich über die Synthese von Dihydroazaboroly-Aromaten-Sandwichkomplexen des Eisens vom Typ [AbFeAr]⁺ 2), die sich für das Studium des Halbsandwichfragments [AbFe]⁺ besonders eignen, da der Aromat abgelöst oder verändert werden kann. Nachfolgend berichten wir über Versuche, das [AbFe]⁺-Teilchen mit verschiedenen Liganden zu kombinieren, um Aufschluß über sein Reaktionsverhalten zu gewinnen.

Präparatives

(1-*tert*-Butyldihydro-2-methyl- η^5 -1*H*-1,2-azaborolyl)(*p*-xylol)eisen-hexafluorophosphat (1), das sich entsprechend den bereits beschriebenen Verbindungen dieses Typs²⁾ aus Ab₂Fe, *p*-Xylol, Al, AlCl₃ und NH₄PF₆ herstellen läßt, reagiert mit Trimethylphosphit bzw. Trimethylphosphan bei UV-Bestrahlung unter Substitution des Aromaten zu gelbem [AbFe[P(OMe)₃]₃]PF₆ (2) bzw. zu rotem [AbFe(PMe₃)₃]PF₆ (3).

Die Reaktion zu 2 verläuft mit 58% Ausbeute in Acetonitril, während 3 sich besser in Dichlormethan (40%) oder Aceton (47%) herstellen läßt. Verwendet man zur Umsetzung von 1 mit PMe₃ ebenfalls Acetonitril, so bildet sich bei der UV-Bestrahlung zuerst ein Gemisch aus [AbFe(CH₃CN)(PMe₃)₂]PF₆ (4) und 3. Die erneute Umsetzung dieses Gemisches mit PMe₃ in THF liefert dann ausschließlich 3.

Im Sinne einer weiteren Verwendung sollten Carbonylkomplexe von besonderem Interesse sein. Während 1 mit

Dihydroazaboroly Complexes, XXII¹⁾. – The Chemistry of the (Dihydroazaboroly)iron Cation

The *p*-xylene ligand in (1-*tert*-butyldihydro-2-methyl- η^5 -1*H*-1,2-azaborolyl)(*p*-xylene)iron hexafluorophosphate, [AbFe(*p*-xylene)]PF₆ (1) can be substituted by different substituents: [AbFe[P(OMe)₃]₃]PF₆ (2), [AbFe(PMe₃)₃]PF₆ (3), and [AbFe(CH₃CN)(PMe₃)₂]PF₆ (4) are easily formed under photolysis conditions. In 4 CH₃CN can be substituted by CO to give [AbFe(CO)(PMe₃)₂]PF₆ (7). The tricarbonyl complex [AbFe(CO)₃]BF₄ (8) is only available from AbFe(CO)₂I, CO, and AgBF₄. 1 adds H⁻ and D⁻ to the *p*-xylene ring in *exo* position to form the cyclohexadienyl complexes AbFe(1,4-dimethylcyclohexadienyl) (5), and AbFe(*exo*-6-deuterio-1,4-dimethylcyclohexadienyl) (6) which are obtained as mixtures of diastereomers. Also the corresponding mesitylene complex reacts in an analogous manner and leads to AbFe(1,3,5-trimethylcyclohexadienyl) with H⁻ and to AbFe(*exo*-6-deuterio-1,3,5-trimethylcyclohexadienyl) with D⁻. ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ³¹P, IR, and mass spectra characterize the structure and bonding relationships.

CO bis 140 at Druck keine Carbonylverbindung liefert, reagiert [AbFe(CH₃CN)(PMe₃)₂]PF₆ (4) (im Gemisch mit 3) bei einem CO-Druck von 140 at in Dichlormethan oder Aceton zu orangegelbem [AbFe(CO)(PMe₃)₂]PF₆ (7).

Den Tricarbonylkomplex [AbFe(CO)₃]BF₄ (8) erhält man auf anderem Wege. AbFe(CO)₂I³⁾ reagiert in Dichlormethan mit CO von 90 at in Gegenwart von AgBF₄ in 34% Ausbeute zu beige-gelbem 8.

Die Reaktion von 1 mit NaBH₄ bzw. NaBD₄ führt zur H⁻- bzw. D⁻-Addition an eines der 4 unsubstituierten C-Atome des *p*-Xylols und überführt dieses mit H⁻ in einen prochiralen, bei Verwendung von D⁻ in einen chiralen 1,4-Dimethylcyclohexadienyl-Liganden. Die Hydridierung bzw. Deuteridierung des Mesitylenkomplexes [AbFe(mesitylen)]PF₆ gelingt ebenso, führt aber wegen der Symmetrieverhältnisse im Mesitylen nicht zu Diastereomeren.

Derartige Reaktionen sind auch bei den isoelektronischen (Cyclopentadienyl)(aromaten)eisen-Komplexen bekannt⁴⁻⁸⁾. Anhand des deuterierten Derivates 6 kann ¹H-NMR-spektroskopisch auf einen *exo*-Angriff von D⁻ und damit auch H⁻ geschlossen werden. Schema 1 faßt die wichtigsten Reaktionen zusammen.

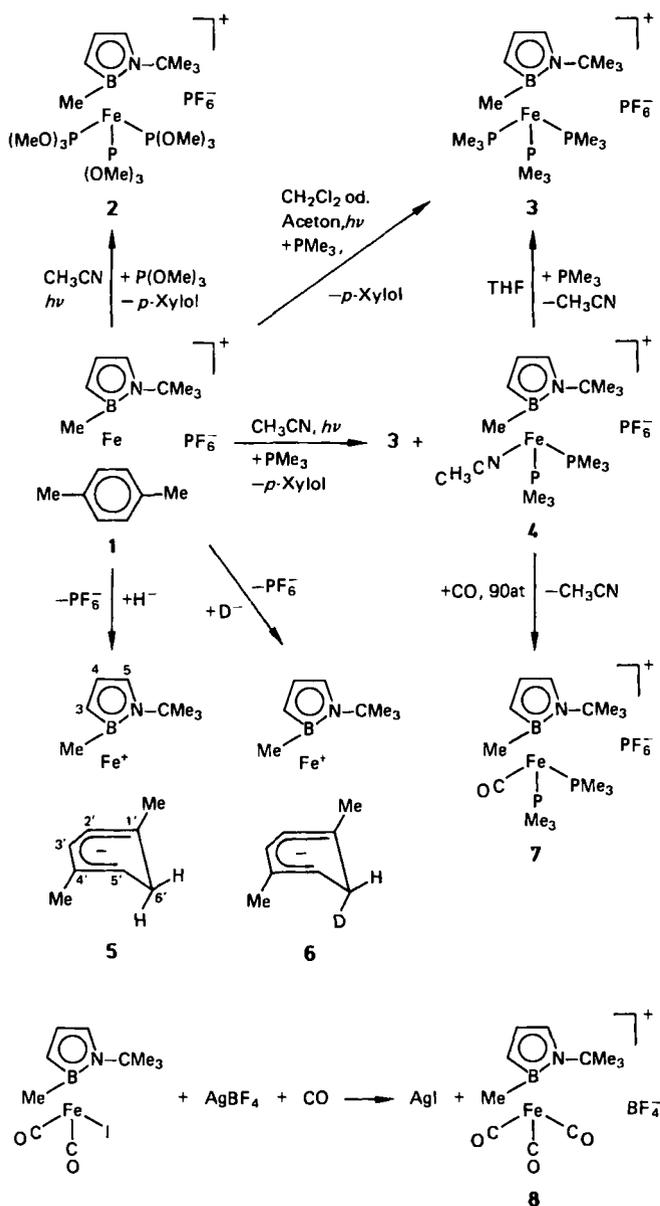
5 und 6 stellen luftempfindliche orangerote Öle dar, die sich in inerten organischen Lösungsmitteln gut lösen. Sie sind i. Vak. flüchtig und können so gereinigt werden.

Spektroskopische Untersuchungen und Diskussion

Der Ersatz des *p*-Xylolliganden in 1 durch P(OMe)₃ zu 2 bzw. durch PMe₃ zu 3 führt in beiden Fällen zu einer

Tiefeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale von 18 auf durchschnittlich 23 ppm. Dies ist insofern überraschend, als die Phosphane als vergleichsweise starke Donatoren eher eine entgegengesetzte Verschiebung erwarten lassen würden. Andererseits wird das ^{11}B -NMR-Signal von $[\text{AbFe}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ (**8**) mit 24.7 ppm trotz der starken π -Akzeptoren CO nur bei geringfügig tieferem Feld beobachtet.

Schema 1



Die Verbindungen **4** und **7**, die neben PMe_3 , Acetonitril bzw. CO enthalten, liegen mit $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Werten von 22 und 25 ppm ebenfalls in diesem Bereich. Die Tatsache, daß die Ab-Ringe somit in **2**, **3**, **4** und **7**, trotz des recht unterschiedlichen Charakters der übrigen Liganden, allesamt ^{11}B -NMR-Signale zwischen 22 und 25 ppm aufweisen, legt den Schluß nahe, daß die Ab-Ringe in allen Fällen relativ unbeeinflusst durch den FeL_3^+ -Rest sind, sich vielmehr ähnlich wie im $\text{Li}^+ \text{Ab}^-$ verhalten.

Stärkere ionische Bindungsanteile verhindern nämlich die Übertragung elektronischer Eigenschaften der Liganden über das Eisen auf den Ab-Ring. Für diesen ionogenen Charakter dürfte die positive Ladung am Metall verantwortlich sein. Unterstützt wird diese Interpretation durch die ^{11}B -NMR-Daten der Cyclohexadienylkomplexe **5** und **6**, in denen der stärker negativierte Cyclohexadienylligand die positive Ladung am Eisen im wesentlichen kompensiert. Dementsprechend sind die ^{11}B -NMR-Signale beider Komplexe mit 15 ppm gegenüber dem Aromat-Ausgangskomplex **1** sogar leicht hochfeldverschoben. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **2–4**, **7**, **8** entsprechen den Erwartungen, d.h. die Ab-Ringprotonen 3-, 4- und 5-H liegen in dem bei anderen Ab-Komplexen beobachteten Bereich und spalten durch Kopplung mit den Nachbarprotonen in der Regel in Dubletts auf, die jedoch nicht immer gut aufgelöst sind und gelegentlich nur als breite „Singulets“ oder „Triplets“ zu erkennen sind. Erwähnenswert ist ferner, daß die 5-H-Atome in **2** und **3** mit einem der Phosphoratom koppeln, wie durch Entkopplungsexperimente nachgewiesen werden konnte. Dies legt fixierte Ab-Ringe nahe, da bei Rotation alle Ringprotonen Kopplungen mit den ^{31}P -Kernen zeigen müßten. Vielmehr sucht das am schlechtesten abgeschirmte Proton den Kontakt zu einem der Phosphoratom und bestimmt somit die Anordnung der Ab-Ringe über dem FeL_3 -Fragment.

Erwartungsgemäß fallen die Verbindungen **5** und **6** als Diastereomerenmische an, da durch die Hydrid- bzw. Deuteridaddition ein zweites chirales Zentrum im Molekül gebildet wird. Dies führt zur Kopplung der Ring- und Substituentenprotonen des Dihydroazaborolylliganden sowie des neu geschaffenen Cyclohexadienylliganden und macht die Spektren entsprechend komplex.

Einfacher liegen die Verhältnisse bei den sich von $[\text{AbFe}(\text{mesitylen})]\text{PF}_6^{2-}$ ableitenden (Dihydroazaborolylligand)(1,3,5-trimethylcyclohexadienyl)eisen-Komplexen, da keine Diastereomeren vorliegen. Im Hydrido-Komplex finden sich die *endo*-Protonen als Multipllett bei 2.15–2.26 ppm, die *exo*-Protonen bei 1.85–1.96 ppm. Im Falle der Deuterierung ist die Signalgruppe für das *exo*-Proton nicht mehr vorhanden, das *endo*-Proton erscheint als breites Signal bei 2.07 ppm. Zwar ist auch beim Übergang von **5** nach **6** eine Vereinfachung in diesem Bereich des Spektrums zu beobachten, doch läßt sich eine eindeutige Zuordnung nicht vornehmen, da auch das Signal des CH_2 -benachbarten Protons noch störend überlagert.

Besser als in den ^1H - ist die Diastereomerenbedingte Verdopplung in den ^{13}C -NMR-Spektren zu erkennen. Bis auf die Bor-benachbarten C-Atome im Ab-Ring werden alle zu erwartenden Signale auch beobachtet. Die Zuordnung zu den einzelnen Diastereomeren gelingt aufgrund geringer Konzentrations- und damit Intensitätsunterschiede.

Experimenteller Teil

Alle Versuche und Messungen wurden in einer Stickstoffatmosphäre und, soweit nicht Wasser selbst verwendet wurde, in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. — IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 597 und B 283. — Kernresonanzspektren: Varian XL-

200. — Massenspektren: Varian MAT 312. — Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen und Firma Dornis und Kolbe, Mülheim/Ruhr.

(1-tert-Butyldihydro-2-methyl- η^5 -1H-1,2-azaborolyl)(p-Xylol)eisen-hexafluorophosphat (1): 520 mg Bis(1-tert-butylidihydro-2-methyl- η^5 -1H-1,2-azaborolyl)eisen⁹¹ (1.58 mmol) werden in 30 bis 35 ml p-Xylol gelöst, mit 770 mg AlCl₃ (5.77 mmol) und 50 mg Al-Pulver (1.85 mmol) versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 3 h läßt man auf Raumtemp. abkühlen und fügt 10 ml dest. H₂O zu. Nach kurzem, kräftigem Rühren hat sich außer Aluminium alles im Wasser gelöst. Nach dem Abfritten trennt man die wäßrige Phase ab und versetzt sie mit 300 mg NH₄PF₆ (1.8 mmol) in 5 ml H₂O. Ausfallendes orangerotes 1 wäscht man mehrmals mit Wasser und kristallisiert aus Aceton/Ether um. Ausb. 454 mg (65%). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 0.84 (s; 3H, BCH₃), 1.36 [s; 9H, C(CH₃)₃], 2.79 (s; 6H, CH₃ von p-Xylol), 3.90 (d, $J_{3-H,4-H}$ = 5 Hz; 1H, 3-H), 5.10 (d, $J_{4-H,3-H}$ = 5 Hz; 1H, 4-H), 6.00 (m; 4H, p-Xylol), 6.65 (br s; 1H, 5-H). — ¹¹B-NMR ([D₆]Aceton): δ = 18.1 \pm 0.5. — ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.3 (s; BCH₃), 20.3 (s; CH₃ von p-Xylol), 30.2 [s; C(CH₃)₃], 58.4 [s; C(CH₃)₃], 71.5 (s; C-3), 79.6 (s; C-4), 85.0 (s; C-5), 86.7, 87.0, 104.8 (3 s; p-Xylol). — ³¹P-NMR ([D₆]Aceton): δ = -143 (sept; PF₆⁻).

C₁₆H₂₅BF₆FeNP (443.0) Ber. C 43.38 H 5.69 N 3.16
Gef. C 42.73 H 5.87 N 2.97

(1-tert-Butyldihydro-2-methyl- η^5 -1H-1,2-azaborolyl)tris(trimethylphosphan)eisen-hexafluorophosphat (3): 370 mg 1 (0.84 mmol) und 0.5 ml Trimethylphosphan (Überschuß) werden in ca. 30 ml Aceton gelöst und 3 h mit einer UV-Lampe bestrahlt. Danach zieht man die flüchtigen Anteile i. Vak. ab, löst den öligen Rückstand in Aceton und chromatographiert an silanisierendem Kieselgel. Das rotviolette Eluat wird i. Vak. auf wenige ml eingengt und auf -78°C abgekühlt. Man versetzt mit Ether bis zur Ausfällung eines roten Niederschlages. Dieser wird abtrennt und aus Aceton/Ether umkristallisiert. Ausb. 220 mg (47%).

Bei Verwendung von Dichlormethan anstelle von Aceton als Lösungsmittel kommt es während der UV-Bestrahlung zur Bildung eines farblosen Niederschlages, während 3 in Lösung ist. Nach Abtrennen des Niederschlages wird analog zur Umsetzung in Aceton aufgearbeitet. Ausb. 40%. — ¹H{³¹P}-NMR ([D₆]Aceton): δ = 0.64 (s; 3H, BCH₃), 1.57 [s; 27H, P(CH₃)₃], 1.25 [s; 9H, C(CH₃)₃], 2.88 (d, $J_{3-H,4-H}$ = 4.5 Hz; 1H, 3-H), 5.16 [dd, $J_{4-H,3-H}$ = 4.5, $J_{4-H,5-H}$ = 1.4 Hz; 1H, 4-H], 6.13 (dd, $J_{5-H,3-H}$ = $J_{5-H,4-H}$ = 1.4 Hz; 1H, 5-H). — ¹¹B-NMR ([D₆]Aceton): δ = 23.1 \pm 0.5. — ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Aceton/[D₅]Toluol): δ = 23.3 [d, J_{PC} = 27.6 Hz; P(CH₃)₃], 30.9 [s; C(CH₃)₃], 56.7 [s; C(CH₃)₃], 86.7–86.8 (br s; C-4 + C-5). — ³¹P-NMR (CD₃CN): δ = -143 (sept; PF₆⁻), 19.8 [br s; P(CH₃)₃].

C₁₇H₄₂BF₆FeNP₄ (565.1) Ber. C 36.11 H 7.43 N 2.47
Gef. C 34.69 H 7.38 N 2.42

(1-tert-Butyldihydro-2-methyl- η^5 -1H-1,2-azaborolyl)tris(trimethylphosphit)eisen-hexafluorophosphat (2): Die Synthese erfolgt analog zu der von 3, jedoch in Acetonitril anstelle von Aceton. Chromatographiert wird ebenfalls in Aceton. Ausb. an gelbem 2 58%. — ¹H{³¹P}-NMR ([D₆]Aceton): δ = 0.60 (s; 3H, BCH₃), 1.22 [s; 9H, C(CH₃)₃], 3.03 (d, $J_{3-H,4-H}$ = 5 Hz; 1H, 3-H), 3.83 [s; 27H, P(OCH₃)₃], 5.32 (dd, $J_{4-H,3-H}$ = 5, $J_{4-H,5-H}$ = 2 Hz; 1H, 4-H), 6.18 (dd, $J_{5-H,3-H}$ = $J_{5-H,4-H}$ = 2 Hz, 1H, 5-H). — ¹¹B-NMR ([D₆]Aceton): δ = 22.8 \pm 0.5. — ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN): δ = -5.0 (s; BCH₃), 30.0 [s; C(CH₃)₃], 54.5 [m, J_{PC} = 9.7 Hz; P(OCH₃)₃], 58.5 [s; C(CH₃)₃], 66.8 (s; C-3), 84.8 (s; C-4), 89.8 (s; C-5). — ³¹P-NMR ([D₆]Aceton): δ = -143 (sept; PF₆⁻), 173.2 [s; P(OCH₃)₃].

C₁₇H₄₂BF₆FeNO₃P₄ (613.1) Ber. C 33.27 H 6.85 N 2.28
Gef. C 29.50 H 6.10 N 2.89

(Acetonitril)(1-tert-butylidihydro-2-methyl- η^5 -1H-1,2-azaborolyl)bis(trimethylphosphan)eisen-hexafluorophosphat (4): 300 mg 1 (0.68 mmol) und 2.0 ml Trimethylphosphan (Überschuß) werden in 20 ml Acetonitril gelöst und 1 h mit UV-Licht bestrahlt. Danach entfernt man das Lösungsmittel und überschüssiges Phosphan i. Vak. und versetzt den rotbraunen Rückstand erneut mit Acetonitril, um diese Lösung dann an silanisierendem Kieselgel zu chromatographieren. Das rotviolette Eluat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der hinterbleibende teils feste, teils ölige Rückstand besteht aus einem Gemisch von 3 und 4, wobei der NMR-spektroskopisch festgestellte Anteil an 4 zwischen 50 und 90% betragen kann. Die Charakterisierung von 4 erfolgt NMR-spektroskopisch, da die Daten von reinem 3 bekannt sind. — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 0.55 (s; 3H, BCH₃), 1.20 [s; 9H, C(CH₃)₃], 1.65 [d, J_{PH} = 7.9 Hz; 9H, P(CH₃)₃], 1.83 [d, J_{PH} = 14.5 Hz; 9H, P'(CH₃)₃], 1.95 (s; 3H, CH₃CN), 2.44–2.85 (2 m; 6H, unbekannt), 3.59 (dd, $J_{3-H,4-H}$ = $J_{3-H,5-H}$ = 7 Hz; 1H, 3-H), 5.10 (dd, $J_{4-H,3-H}$ = $J_{4-H,5-H}$ = 7 Hz; 1H, 4-H), 6.34 (br s; 1H, 5-H). — ¹¹B-NMR (CH₃CN): δ = 22.6 \pm 0.5. — ³¹P-NMR (CH₃CN): δ = -143.6 (sept; PF₆⁻), 15.9 [d, J_{PP} = 42.4 Hz; P(CH₃)₃], 32.9 [d, J_{PP} = 43.2 Hz; P'(CH₃)₃].

(1-tert-Butylidihydro-2-methyl- η^5 -1H-1,2-azaborolyl)(1,4-dimethyl- η^5 -cyclohexadienyl)eisen (5) (Diastereomeregemisch): Ca. 500 mg 1 werden in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst und portionsweise mit NaBH₄ versetzt, bis die Reaktionslösung dunkelrot-braun erscheint. Danach wird noch weitere 2 h gerührt und anschließend mit 10 ml H₂O versetzt. Man extrahiert mit ca. 30 ml Pentan und trennt die wäßrige Phase ab. Die orangerote Pentanphase wird mehrmals mit H₂O gewaschen und zuletzt über CaCl₂ getrocknet. Daraufhin chromatographiert man an silanisierendem Kieselgel. Das orangerote Eluat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das hinterbleibende rotbraune Öl wird zur Reinigung bei 55°C/0.04 Torr umkondensiert. Ausb. 56%. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.81, 0.82 (2 s; je 3H, BCH₃), 0.98, 1.28 [2 s; je 9H, C(CH₃)₃], 1.58, 1.61, 1.79, 1.88 (4 s; je 3H, CH₃ von Cyclohexadienyl), 2.0–2.4 (m; 4H, *exo*- und *endo*-H von Cyclohexadienyl), 3.53, 4.0 (2 d, $J_{3-H,4-H}$ = 3–4 Hz, je 1H, 3-H), 4.0, 4.2 (2 br s; zus. 6H, 2', 3', 5'-H), 4.12, 4.2 (2 d, $J \approx 4$ Hz, je 1H, 4-H), 4.71, 5.47 (2 d, $J = 4$ Hz; je 1H, 5-H). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 15.4 \pm 0.5. — ¹³C{¹H}-NMR: 22.3, 22.5, 25.1 (3 s, CH₃ von Cyclohexadienyl), 27.5, 30.2 (2 s; C-6'), 30.7, 31.0 [2 s; C(CH₃)₃], 33.4, 34.0 (2 s; C-5'), 39.0, 39.9 (2 s; C-1'), 54.7, 55.5 [2 s; C(CH₃)₃], 71.7, 72.2 (2 s; C-2'), 75.0, 76.2 (2 s; C-3'), 78.0, 78.4 (2 s; C-4), 82.5, 83.2, (2 s; C-5), 92.4, 95.7 (2 s; C-4'). — MS: *m/z* (%) = 299 (29; M⁺), 284 (7; M - CH₃), 242 [29; M - C(CH₃)₃], 193 (5; M - Cyclohexadienyl), 162 (100; M - Ab), 137 (19; Ab).

C₁₆H₂₆BF₆FeN (299.1) Ber. C 64.26 H 8.76 N 4.68
Gef. C 63.47 H 8.89 N 4.96

(1-tert-Butylidihydro-2-methyl- η^5 -1H-1,2-azaborolyl)(*exo*-6-deuterio-1,4-dimethyl- η^5 -cyclohexadienyl)eisen (6) (Diastereomeregemisch): Darstellung analog 5 mit NaBD₄. Ausb. 58%. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.82, 0.83 (2 s; je 3H, BCH₃), 0.98, 1.28 [2 s; je 9H, C(CH₃)₃], 1.58, 1.61, 1.79, 1.88 (4 s; je 3H, CH₃ von Cyclohexadienyl), 2.25–2.35 (m; 2H, *endo*-H von Cyclohexadienyl), 3.53, 4.0 (2 d, $J \approx 5$ Hz; je 1H, 3-H), 3.97, 4.13 (2 d, $J = 5.6$ Hz; je 1H, 4-H), 4.01, 4.21 (2 br s; zus. 6H, 2', 3', 5'-H), 4.71, 5.47 (2 d, $J = 5.5$ Hz; je 1H, 5-H). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 15.4 \pm 0.5. — MS: *m/z* (%) = 300 (15; M⁺), 243 [17; M - C(CH₃)₃], 163 (M - Ab).

(1-tert-Butylidihydro-2-methyl- η^5 -1H-1,2-azaborolyl)(1,3,5-trimethyl- η^5 -cyclohexadienyl)eisen: Darstellung analog 5 aus ca. 500 mg [AbFe(mesitylen)]PF₆²¹. Ausb. 51%. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.83 (s; 3H, BCH₃), 0.94 [s; 9H, C(CH₃)₃], 1.24, 1.40, 2.38 (3 s; je 3H, CH₃ von Cyclohexadienyl), 1.85–1.96 (m; 1H, *exo*-H von Cyclohexadienyl), 2.15–2.26 (m; 1H, *endo*-H von Cyclohexadienyl), 3.53

(d, $J = 4$ Hz; 1 H, 3-H), 3.76 (vermutlich d, teilweise verdeckt von 2'-H, 1 H, 4-H), 3.77 (s; 1 H, 2'-H), 4.05 (s; 1 H, 4'-H), 4.53 (br s; 1 H, 5-H). — $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 15.5 \pm 0.5$. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 21.1, 24.8, 25.0$ (3 s; CH_3 von Cyclohexadienyl), 30.8 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.6 (s; C-6'), 37.7 (s; C-5'), 39.2 (s; C-1'), 54.6 [s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 78.2 (s; C-2'), 79.0 (s; C-4'), 80.5 (s; C-4), 83.7 (s; C-5), 86.1 (s; C-3'). — MS: m/z (%) = 313 (9; M^+), 298 (5; $\text{M} - \text{CH}_3$), 256 [24; $\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 191 (3; $\text{M} - \text{Cyclohexadienyl}$), 176 (54; $\text{M} - \text{Ab}$), 137 (12; Ab).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{BFeN}$ (313.1) Ber. C 65.22 H 9.01 N 4.47
Gef. C 64.72 H 8.90 N 6.59

(1-tert-Butyldihydro-2-methyl- η^5 -1H-1,2-azaborolyl)(exo-6-deuterio-1,3,5-trimethyl- η^5 -cyclohexadienyl)eisen: Darstellung analog **5** aus ca. 500 mg [AbFe(mesityl)]PF₆²¹ mit NaBD₄. Ausb. 59%. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.56$ (s; 3 H, BCH_3), 1.15 [s; 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.18, 1.30, 2.48 (3 s; je 3 H, CH_3 von Cyclohexadienyl), 2.07 (s; 1 H, endo-H von Cyclohexadienyl), 3.24 (d, $J = 4$ Hz; 1 H, 3-H), 3.81 (d, $J = 4$ Hz; 1 H, 4-H), 3.82 (s; 1 H, 2'-H), 4.05 (s; 1 H, 4'-H), 4.79 (br s; 1 H, 5-H). — $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 15.5 \pm 0.5$. — MS: m/z (%) = 314 (7; M^+), 257 [6; $\text{M} - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 177 (16; $\text{M} - \text{Ab}$), 137 (6; Ab), 120 (61; Cyclohexadienyl).

(1-tert-Butyldihydro-2-methyl- η^5 -1H-1,2-azaborolyl)carbonylbis(trimethylphosphan)eisen-hexafluorophosphat (**7**): Man löst 300 bis 400 mg eines 4/3-Gemisches in 25 ml Dichlormethan oder Aceton und läßt 72 h mit CO von 140 at Druck reagieren. Nach der Druckentlastung frittet man von Ungelöstem ab und engt das orangegelbe Filtrat i. Vak. auf wenige ml ein. Bei -78°C versetzt man mit ca. 60 ml Ether. Den gebildeten orangegelben Niederschlag wäscht man mit Ether und trocknet i. Vak. Man erhält eine Ausbeute, die etwa dem Gehalt an **4** entspricht. — IR (CH_2Cl_2): 1950 cm^{-1} (νCO). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.75$ (d, $J_{\text{PH}} = 1.9$ Hz; 3 H, BCH_3), 1.35 [s; 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.55 [d, $J_{\text{PH}} = 10.4$ Hz; 9 H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 1.79 (d, $J_{\text{PH}} = 9.2$ Hz; 9 H, $\text{P}'(\text{CH}_3)_3$), 3.56 (dd, $J_{3\text{-H},4\text{-H}} = 4.6$, $J_{3\text{-H},5\text{-H}} = 2.2$ Hz; 1 H, 3-H), 5.60 (dd, $J_{4\text{-H},3\text{-H}} = 6.8$, $J_{4\text{-H},5\text{-H}} = 5.2$ Hz; 1 H, 4-H), 6.49 (br s; 1 H, 5-H). — $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 25.5 \pm 0.5$. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -0.05$ (s; BCH_3), 20.6 [dd, $J_{\text{PC}} = 32.4$, $J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 21.9 [dd, $J_{\text{PC}} = 30.7$, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz; $\text{P}'(\text{CH}_3)_3$], 30.8 [s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 58.2 [s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 72.2 (br s; C-3), 83.2 (s; C-4), 96.8 (s; C-5), 216.6 (d, $J_{\text{PC}} = 20.2$ Hz; CO), 217.3 (d, $J_{\text{PC}} = 20.0$ Hz; CO). — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -143$ (sept, PF_6^-), 15.0 [d, $J_{\text{PP}} = 39.5$ Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 36.1 [d, $J_{\text{PP}} = 39.1$ Hz; $\text{P}'(\text{CH}_3)_3$].

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{BF}_6\text{FeNOP}_3$ (517.0) Ber. C 34.81 H 6.38 N 2.70
Gef. C 34.55 H 6.60 N 3.04

(1-tert-Butyldihydro-2-methyl- η^5 -1H-1,2-azaborolyl)tricarbonyl-eisen-tetrafluoroborat (**8**): 550 mg $\text{AbFe}(\text{CO})_2\text{I}^{31}$ (1.47 mmol) werden, in 25 ml Dichlormethan gelöst, mit 30 at CO-Druck belastet, um die Lösung mit CO zu sättigen. Man entlastet nach 15–30 min, fügt 300 mg AgBF_4 (1.47 mmol) zu und preßt 90 at CO auf. Nach 24stdg. Rühren wird entlastet, von Ungelöstem abgefrittet und das braune Filtrat i. Vak. auf wenige ml eingengt. Die Zugabe von 60 ml Ether führt zur Ausfällung eines beigefarbenen Niederschlages, der abgefrittet, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether liefert 180 mg **8** (34%). — IR (Nujol): 2120 cm^{-1} (sst), $2070/2066$ (sst) (νCO). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.92$ (s; 3 H, BCH_3), 1.44 [s; 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 4.19 (br s; 1 H, 3-H), 6.38 (d, $J = 4$ Hz; 1 H, 4-H), 7.60 (br s; 1 H, 5-H). — $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.2$ (s; BF_4^-), 24.7 ± 0.5 (br s; Ab-Ring). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -2.2$ (s; BCH_3), 30.7 [s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 61.0 [s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 75.0 (s; C-3), 95.1 (s; C-4), 99.1 (s; C-5), 202.5 (s; CO).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{B}_2\text{F}_4\text{FeNO}_3$ (362.7) Ber. C 36.39 H 4.14 N 3.86
Gef. C 37.37 H 5.06 N 3.61

¹¹ XXI. Mitteilung: G. Schmid, O. Boltsch, R. Boese, *Organometallics*, i. Druck.

²¹ G. Schmid, G. Barbenheim, R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 787.

³¹ J. Schulze, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **193** (1980) 83.

⁴¹ I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2257.

⁵¹ M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 989.

⁶¹ I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2024.

⁷¹ M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. R. Soc. London* **1962**, 112.

⁸¹ J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2857.

⁹¹ G. Schmid, S. Amirkhaili, U. Höhner, D. Kampmann, R. Boese, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3830.

[230/86]