

(Ligand)Übergangsmetall- π -Komplexe organosubstituierter 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole – Herstellung und Charakterisierung in Lösung¹⁾

Roland Köster^{*a}, Günter Seidel^a, Bernd Wrackmeyer^{*b} und Dieter Schlosser^c

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^b,

Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Chemische Fabrik Pfersee^c,

Postfach 101409, D-8900 Augsburg

Eingegangen am 24. April 1989

Key Words: Transition metal η^4 -organoboranes / *endo/exo*- η^4 -Complexation

Aus den Heterocyclen $R^1\bar{N}SiR_2^2-CR^3=CR^4BR^5$ **4**, **5** und **7** sowie **5a**- η^6 -Cr(CO)₃ werden durch thermische oder photochemische Umsetzung mit geeigneten Organometall-Verbindungen folgende η^4 -Komplexe erhalten: (OC)₄M-**4a** (M = Cr, Mo), (OC)₃Fe-**4f, j**, die *exo/endo*-Komplexe (OC)₃Fe-**4c, -7c, d**, CpCo-**4h, j**, CpCo-**5a**- η^6 -Cr(CO)₃, *endo/exo*-CpCo-**7c**, *exo*-CpCo-**7d**, (OC)₃Ru-**4a**, (acac)Rh-**4a**, [ClRh-**4a**]₂ und (C₂H₄)ClIr-**4a**. Die cyclodiastereotopen Heterocyclen **4c**, **7c** und **7d** komplexieren am Ligand-Übergangsmetall diastereoselektiv. Aus Na $\bar{N}Si(CH_3)_2C(CH_3)=C(C_2H_5)BC_2H_5$ (**Na-3a**) und [(C₂H₄)₂RhCl]₂ erhält man [(C₂H₄)Rh- $\eta^1\eta^4$ -**3a**]₂. Die Vinyl-Verbindungen **4b** und **5b** führen zu η^4 -Komplexen unter Anbindung der Metall-Atome an die *endo*-C=C-B=N- und/oder *exo*-C=C-C=C-Gruppierung. Sämtliche π -Komplexe sind massenspektrometrisch und mittels Multikern-NMR-Spektroskopie (¹H, ¹¹B, ¹³C, ^{14,15}N, ¹⁷O, ²⁹Si, ⁵⁹Co, ¹⁰³Rh) charakterisiert. Ihre Bindungsverhältnisse werden aufgrund der NMR-Daten diskutiert.

(Ligand)Transition Metal π -Complexes of Organosubstituted 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaboroles – Preparation and Characterization in Solution¹⁾

The heterocycles $R^1\bar{N}SiR_2^2-CR^3=CR^4BR^5$ **4**, **5**, **7**, and **5a**- η^6 -Cr(CO)₃ react thermally or photochemically with suitable organometallic compounds to form the η^4 -complexes (OC)₄M-**4a** (M = Cr, Mo), (OC)₃Fe-**4f, j**, the *exo/endo* compounds (OC)₃Fe-**4c, 7c, d**, CpCo-**4h, j**, CpCo-**5a**- η^6 -Cr(CO)₃, *endo/exo*-CpCo-**7c**, *exo*-CpCo-**7d**, (OC)₃Ru-**4a**, (acac)Rh-**4a**, [ClRh-**4a**]₂, and (C₂H₄)ClIr-**4a**. The cyclodiastereotopic heterocycles **4c**, **7c**, and **7d** are complexed diastereoselectively at the ligand transition metal fragments. [(C₂H₄)Rh- $\eta^1\eta^4$ -**3a**]₂ is obtained from Na $\bar{N}Si(CH_3)_2C(CH_3)=C(C_2H_5)BC_2H_5$ (**Na-3a**) and [(C₂H₄)₂RhCl]₂. Reaction of the vinyl compounds **4b** and **5b** leads to η^4 -complexation at the *endo*-C=C-B=N and/or the *exo*-C=C-C=C grouping. All π -complexes are characterized by mass spectrometry and multinuclear NMR spectroscopy (¹H, ¹¹B, ¹³C, ^{14,15}N, ¹⁷O, ²⁹Si, ⁵⁹Co, ¹⁰³Rh). Their bondings are discussed on the basis of their NMR data.

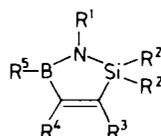
Herstellung der Übergangsmetall- π -Komplexe

Die π -Komplexe der C₂SiNB-Ringverbindungen **4**, **5** und **7** mit verschiedenen neutralen (Ligand)Übergangsmetall-Fragmenten gewannen wir ausschließlich nach bekannten Methoden²⁾, meist thermisch unter Verdrängung eines Neutralliganden durch den C₂SiNB-Heterocyclus, der mit der C=C-B=N-Atomgruppierung an das jeweilige Übergangsmetall η^4 -gebunden wird. Einige Komplexverbindungen haben wir aus Ligand und Übergangsmetall-Verbindung auch photochemisch hergestellt. Aus cyclodiastereotopen Heterocyclen wie z. B. **4c** erhält man Isomeren-gemische cyclodiastereomerer η^4 -Komplexe.

Als Übergangsmetall-Verbindungen dienen z. B. (CH₃CN)₃Cr(CO)₃, (CH₃CN)₃Mo(CO)₃, Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉ und Ru₃(CO)₁₂ in THF oder in Mesitylen. Acetonitril und Alkene lassen sich thermisch durch die Verbindungen des Typs **4**, **5** und **7** leicht verdrängen. Kohlenmonoxid kann auch photochemisch abgespalten werden.

Über die Herstellung^{1,3-5)} von 2,5-Dihydro-1H-1,2,5-azasilaborolen mit Organo-Resten in 1-⁵⁾ sowie in 2-^{5) 1,4)}-Stellung haben wir berichtet. Diese einfach ungesättigten He-

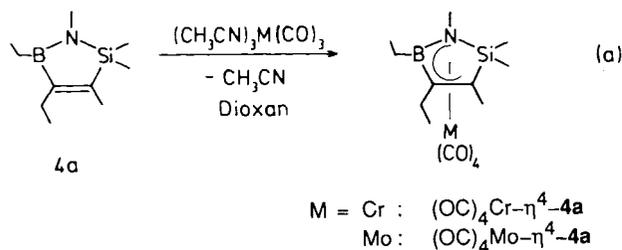
terocyclen eignen sich zur π -Komplexierung von (Ligand)-Übergangsmetall-Fragmenten⁶⁾. Hierüber berichteten wir bisher nur auszugsweise⁷⁾ und vorläufig^{2,8)}. Die cycloenantiotopen^{9,10)} C₂SiNB-Ringe mit zwei unterschiedlichen Substituenten am Si-Atom sind cyclodiastereotop. Aus diesem Grund interessieren wir uns besonders für die π -Komplexierung dieser Ringverbindungen sowie für die Selektivität ihrer Anbindung. Auch Vergleiche zwischen den π -Komplexen der einfach ungesättigten C₂SiNB-Ringe mit denen der einfach ungesättigten C₂SiEB-Ringe (E1 = O¹¹⁾, S¹²⁾, Se¹³⁾, PC₆H₅^{14,15)} sind von Interesse. Wir berichten hier über π -Komplexe der Verbindungen **4a, b, c, e, f, h, i, j, 5a, b** und **7c, d** an die Fragmente (OC)₄Cr, (OC)₄Mo, (OC)₃Fe, C₅H₅Co, (OC)₃Ru, C₅H₅Rh, C₅H₇O₂Rh und (C₂H₄)ClIr sowie an das Nickel-Atom.



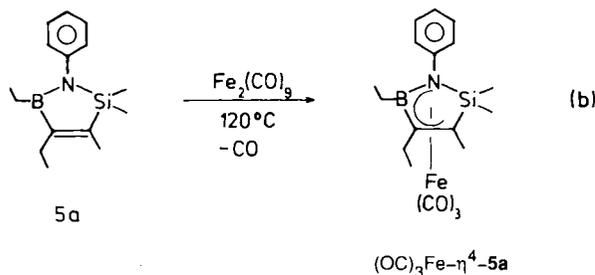
R¹-bis R⁵-Substituenten an
2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborol

Komplexverbindungen der 3-Methyl-, 3-Ethyl- und 3-Phenyl-C₂SiNB-Heterocyclen

Erwärmt man die orangefarbene Suspension von (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ in Dioxan mit überschüssigem **4a** auf 60–70°C, so bildet sich ein gelbbraunes Gemisch, aus dem nach Abtrennen von einem braunschwarzen Niederschlag das orangegelbe, wachsartige (OC)₄Cr-η⁴-**4a** mit 52% Ausbeute isoliert werden kann, Gl. (a). Analog reagiert (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ mit **4a** zum orangegelben, äußerst temperaturempfindlichen (OC)₄Mo-η⁴-**4a** mit 34% Ausbeute. Beide Verbindungen sind massenspektrometrisch (vgl. Tab. 1), ¹H- (Tab. 3) und ¹³C- sowie Heteroatom-NMR-spektroskopisch (Tab. 5) identifiziert worden.

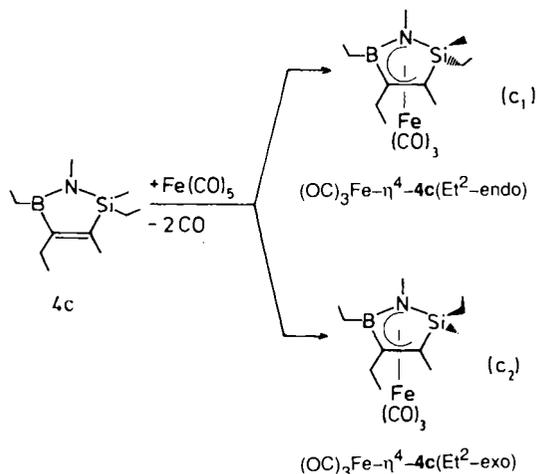


Wie die η⁴-Komplexierung des (OC)₃Fe-Fragments an **4a**⁷⁾ gelingt auch die η⁴-Anknüpfung von (OC)₃Fe an die 1-Phenylverbindung **5a** glatt. Läßt man Fe₂(CO)₉ in Mesitylen oberhalb 120°C auf **5a** einwirken, so spaltet sich CO ab, und unter Abscheiden von wenig elementarem Eisen erhält man nach Gl. (b) mit 35% Ausbeute einheitliches, kristallisiertes, dunkelrotes (OC)₃Fe-η⁴-**5a**.

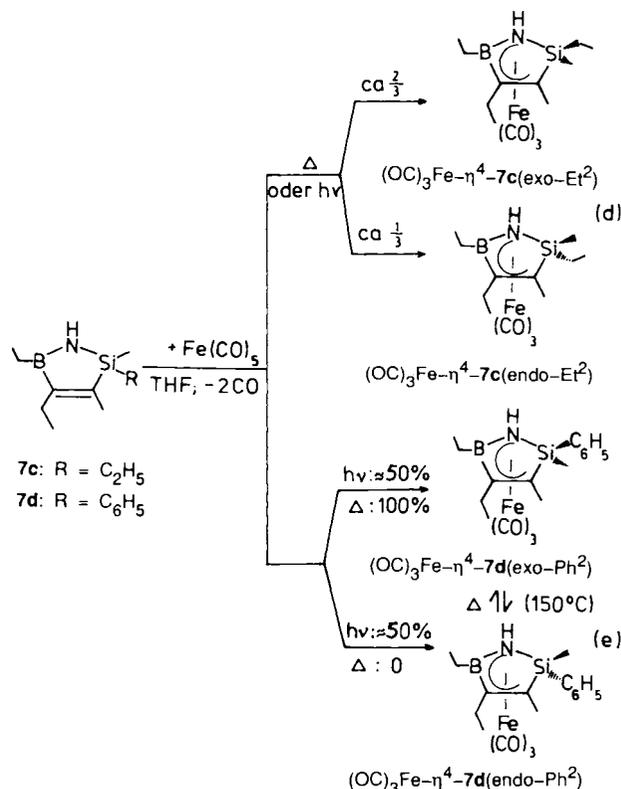


4c reagiert mit Fe(CO)₅ in THF-Lösung beim Belichten unter CO-Abspaltung nach Gl. (c) zu einem roten, in fester Form isolierbaren Isomerengemisch mit ca. 1/3 (OC)₃Fe-η⁴-**4c** (*endo*-Et²) und ca. 2/3 (OC)₃Fe-η⁴-**4c** (*exo*-Et²).

Zur photochemischen oder thermischen π-Komplexierung des (OC)₃Fe-Fragments an die NH-Verbindung **7c** kann man von verschiedenen Carbonylisen-Verbindungen wie Fe(CO)₅ oder Fe₂(CO)₉ ausgehen. Belichtet man das Gemisch aus **7c** und Fe(CO)₅ in THF bei Raumtemperatur, so bildet sich unter CO-Abspaltung nach Gl. (d) eine dunkelrote Lösung der *exo/endo*-isomeren (OC)₃Fe-η⁴-**7c**-Verbindungen. Gaschromatographisch trennbar sind 62% (OC)₃Fe-η⁴-*exo*-**7c** und 38% (OC)₃Fe-η⁴-*endo*-**7c**, deren Zuordnung NMR-spektroskopisch leicht möglich ist. Thermisch erhält man aus **7c** und Fe₂(CO)₉ in Mesitylen bei 150–160°C nach Gl. (d) ein *exo/endo*-(OC)₃Fe-η⁴-**7c**-Gemisch ähnlicher Zusammensetzung.

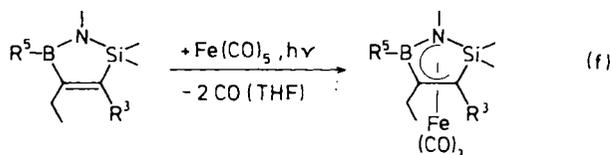


Aus der NH-Verbindung **7d** mit 2-Phenylgruppe bildet sich photochemisch bei Raumtemperatur mit Fe(CO)₅ in THF ein nahezu äquimolares Gemisch von *exo/endo*-(OC)₃Fe-η⁴-**7d**, Gl. (e). Das durch Kristallisation gewonnene Produkt besteht aus ca. 92% *exo*- und ca. 8% *endo*-2-Phenyl-Isomer. Aus der Mutterlauge läßt sich ein 1:9-Gemisch der *exo/endo*-Isomeren isolieren, die beim Erhitzen in Mesitylen auf 150°C in 5 h ein 3:7-*exo/endo*-Gemisch liefern. Einheitliches *exo*-(OC)₃Fe-η⁴-**7d** kann mit hoher Ausbeute (91%) aus Fe₂(CO)₉ und **7d** in Mesitylen nach 10 h bei 150°C hergestellt werden.



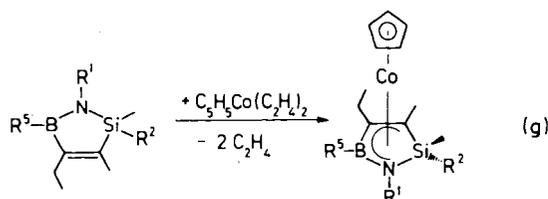
Die durch Gl. (f) beschriebenen η⁴-Komplexierungen am Tricarbonylisen-Fragment verlaufen vollkommen einheitlich. Die 3-Ethyl-Verbindung **4e** reagiert photochemisch un-

ter CO-Abspaltung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu einer rotbraunen Lösung, aus der mit 75% Ausbeute rotbraunes festes $(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-4e}$ isoliert werden kann. Analog erhält man $(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-4f}$ und -4j .



			Ausbeute
4e	$\text{R}^3, \text{R}^5 = \text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-4e}$	(75%)
4f	$\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5; \text{R}^5 = \text{C}_2\text{H}_5$	$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-4f}$	(61%)
4j	$\text{R}^3 = \text{CH}_3; \text{R}^5 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-4j}$	(71%)

Wie bei der bereits früher beschriebenen η^4 -Komplexierung des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ -Fragments an **4a** zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-4a}$ ⁷⁾ läßt sich $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ auch an die NH-Verbindung **7c** und an die 1-Phenyl-Verbindung **5a** η^4 -binden. Das bereits mit $(\text{OC})_3\text{Cr}$ η^6 -komplexierte **5a** reagiert ebenfalls mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ unter η^4 -Komplexierung am C_2SiNB -Cycclus. Man erhält nach Gl. (g) aus $(\text{OC})_3\text{Cr}-\eta^6\text{-5a}$ (Röntgenstrukturanalyse vgl. Lit.⁶⁾) mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in Heptan bei ca. 60°C unter Freisetzen von Ethen mit 67% Ausbeute das dunkelgrüne, kristallisierte $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-5a}-\eta^6\text{-Cr}(\text{CO})_3$. Außer den MS- und NMR-Daten liegt von der Chrom/Cobalt-Verbindung eine Röntgenstrukturanalyse⁶⁾ vor.



	R ¹	R ²	R ⁵	
4h	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-4h}$
4j	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-4j}$
5a	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-5a}$
$(\text{OC})_3\text{Cr}-\eta^6\text{-5a}$	$(\text{OC})_3\text{Cr}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$	CH ₃	C ₂ H ₅	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-5a}-\eta^6\text{-Cr}(\text{CO})_3$
7c	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-7c}(\text{exo/endo-Et}^2)$
7d	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-7d}(\text{exo-Ph}^2)$

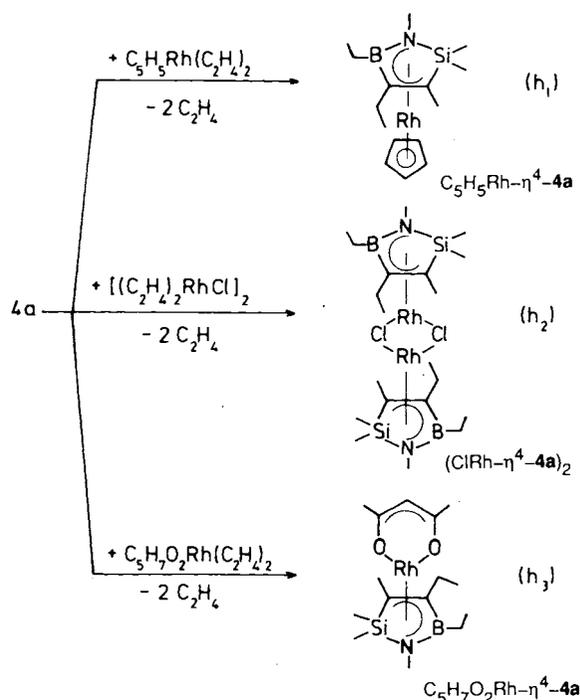
Die NH-Verbindung **7c** mit 2-Ethylgruppe am Siliciumatom reagiert mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in Toluol bei 60–80°C nach Gl. (g) unter Ethen-Abspaltung zu einem viskos-flüssigen Gemisch von zwei isomeren $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-7c}$ -Verbindungen. Das gaschromatographisch bestimmte 7:3-Verhältnis der *exo/endo*-2-Ethyl-Isomeren läßt sich NMR-spektroskopisch (vgl. Tab. 3, 5) zuordnen. Die π -Komplexierung von **7d** (2-Phenylgruppe) am $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ -Fragment verläuft demgegenüber praktisch einheitlich zum festen *exo*-2-Phenyl-Isomer $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-7d}$, von dem eine Röntgenstrukturanalyse⁶⁾ angefertigt wurde.

Auch die 5-Ethoxy-Verbindung **4h** kann man glatt an das $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ -Fragment von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ nach Gl. (g) η^4 -komplexieren. Mit 80% Ausbeute bildet sich in Toluol bei

50–60°C das hochviskose, dunkelgrüne, extrem luftempfindliche $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-4h}$. MS- und NMR-Daten (vgl. Tab. 1, 3 und 5) bestätigen die Struktur der Verbindung. Analog erhält man aus **4j** und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in Toluol bei 50–80°C mit 84% Ausbeute die Komplexverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-4j}$.

Die η^4 -Komplexierung des $(\text{OC})_3\text{Ru}$ -Fragments am Vier-elektronenliganden **4a** erfolgt entsprechend Gl. (c) analog zur $(\text{OC})_3\text{Fe}$ -Komplexierung. Aus **4a** und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ erhält man in Mesitylen bei 150–160°C nach CO-Abspaltung mit ca. 60% Ausbeute gelbes, kristallines $(\text{OC})_3\text{Ru}-\eta^4\text{-4a}$.

Die η^4 -Komplexierung des 14e- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}$ -Fragments am Vierelektronen- π -Liganden **4a** führt nach Gl. (h₁) mit ca. 80% Ausbeute zum dunkelroten, wachsartigen 18e- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}-\eta^4\text{-4a}$, analog aufgebaut wie die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-4a}$.

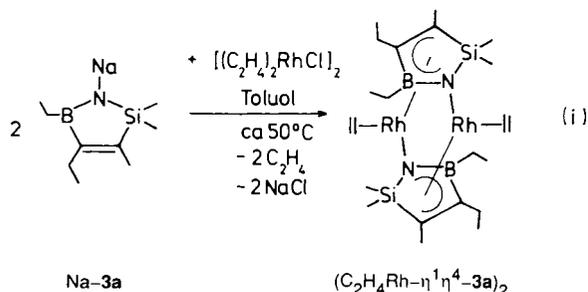


$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2 = \text{Acetylacetonat}$

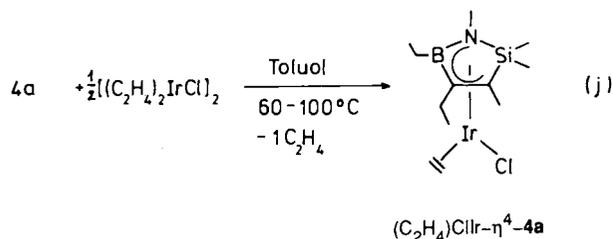
Auch die Verdrängung von Ethen aus $[\text{ClRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2$ gelingt mit **4a**. Nach Gl. (h₂) erhält man das orangerote, kristallisierte $(\text{ClRh}-\eta^4\text{-4a})_2$ mit ca. 80% Ausbeute. Die monomere Rhodium(I)-Verbindung $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Rh}-\eta^4\text{-4a}$ (Ausb. 90%) läßt sich als 16e-Komplex aus $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und **4a** ebenfalls unter Verdrängung von Ethen nach Gl. (h₃) leicht herstellen.

Läßt man dimeres Bis(ethen)rhodium(I)-chlorid mit der 1-Natrio-Verbindung **Na-3a** in Toluol bei 50°C reagieren, so bildet sich unter Freisetzen von Ethen und Abscheiden von NaCl nach Gl. (i) eine dunkelrote Lösung, aus der kristallines, dunkelrotes $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Rh}-\eta^1\eta^4\text{-3a})_2$ mit etwa 30% Ausbeute isoliert werden kann. Von der Verbindung liegt eine Röntgenstrukturanalyse⁶⁾ vor. Außerdem isoliert man aus der Mutterlauge noch eine dunkelbraune, ebenfalls kristallisierte isomere Verbindung. Die ¹H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 3) der beiden Isomeren unterscheiden sich deutlich. Die

Struktur des braunen Isomer ist unbekannt, könnte aber analog dem QT-Isomer der beschriebenen Rhodium-Verbindung $[\text{Rh}(\eta\text{-}i\text{Bu}_2\text{P})(\text{CO})_2]_2$ ¹⁶⁾ aufgebaut sein.

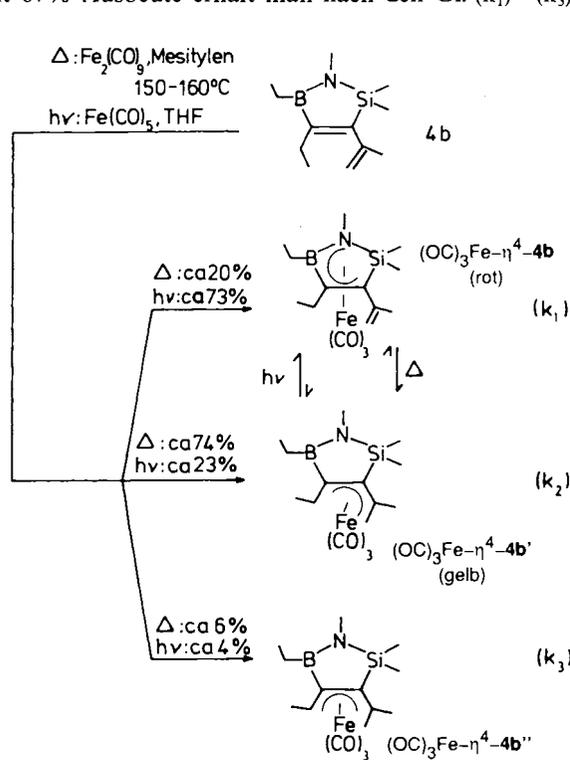


Beim Erhitzen eines Gemischs aus 1 mol $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{IrCl}]_2$ und 2.5 mol **4a** in Toluol auf 60–100°C wird 1 mol Ethen abgespalten (Gl. j). Man erhält dunkelrotes, kristallines, monomeres $\text{C}_2\text{H}_4(\text{Cl})\text{Ir-}\eta^4\text{-4a}$ mit 42% Ausbeute.



Komplexverbindungen der 3-Isopropenyl-C₂SiNB-Verbindung **4b**

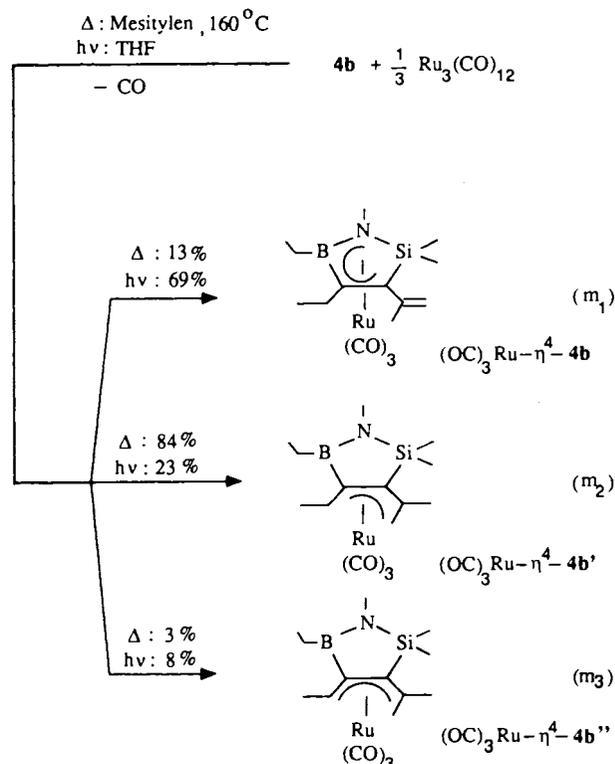
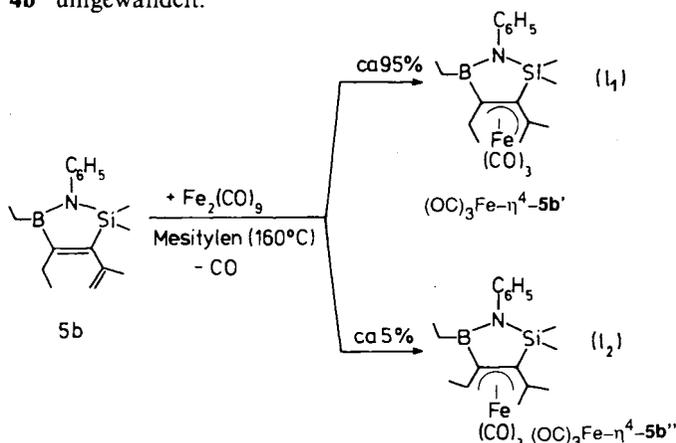
2.5 mol **4b** reagieren mit 1 mol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Mesitylen bei 140–160°C unter Abspaltung von 3 mol Kohlenmonoxid. Mit 67% Ausbeute erhält man nach den Gl. (k₁)–(k₃) ein



orangerotes Gemisch der drei Isomeren *endo*-(OC)₃Fe-η⁴-**4b**, *exo*-(OC)₃Fe-η⁴-**4b'** und *exo*-(OC)₃Fe-η⁴-**4b''**, die im HPLC-bestimmten Mengenverhältnis 20:74:6 vorliegen. Reines, HPLC-abgetrenntes, gelbes *exo*-(OC)₃Fe-η⁴-**4b'** ist im Tageslicht nicht beständig und wandelt sich langsam in ein Gemisch mit ca. 70% *endo*-(OC)₃Fe-η⁴-**4b** um.

Aus der braungelben Lösung äquimolarer Mengen **4b** und $(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)$ in Mesitylen erhält man bei 60°C eine dunkelrote Lösung, die 17% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b}$, 66% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b'}$ und 17% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b''}$ enthält. Belichtet man diese THF-Lösung, so wird ein Gemisch aus 72% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b}$, 17% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b'}$ und 11% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b''}$ gebildet.

Das nach den Gl. (k₁)–(k₃) aus **4b** und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in THF durch Belichten hergestellte Gemisch aus 73% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b}$, 23% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b'}$ und 4% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b''}$ wird in Mesitylen beim Erhitzen auf 160°C in ein Gemisch aus 23% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b}$, 63% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b'}$ und 14% $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b''}$ umgewandelt.



Zwischen der stabileren gelben *exo*-Verbindung $(OC)_3Fe-\eta^4-4b'$ und der beim Belichten angereicherten roten *endo*-Verbindung $(OC)_3Fe-\eta^4-4b$ liegt ein thermisch bzw. photochemisch einstellbares Gleichgewicht vor. Das zweite durch 1,5-H-Wanderung gebildete *exo*-Isomer $(OC)_3Fe-\eta^4-4b''$ ist in den Gemischen stets nur mit geringem Anteil vorhanden.

Beim Erhitzen von **5b** mit $Fe_2(CO)_9$ in Mesitylen auf 160°C erhält man nach den Gl. (l) unter η^4 -Komplexierung des $(OC)_3Fe$ -Fragments ausschließlich an der exocyclischen $-C=C-C=C$ -Gruppierung mit 50% Ausbeute ein gelbbraunes, viskoses Produktgemisch aus 95% $(OC)_3Fe-\eta^4-5b'$ und ca. 5% $(OC)_3Fe-\eta^4-5b''$.

Nach Erhitzen einer Mesitylen-Lösung von $Ru_3(CO)_{12}$ mit überschüssigem **4b** auf ca. 160°C isoliert man entsprechend den Gl. (m) mit 74% Ausbeute gelbes, wachsartiges Gemisch aus 84% *exo*- $(OC)_3Ru-\eta^4-4b'$, 3% *exo*- $(OC)_3Ru-\eta^4-4b''$ und 13% *endo*- $(OC)_3Ru-\eta^4-4b$. Bei 7stündigem Belichten der gelben THF-Lösung bildet sich nach den Gl. (m) eine orangefarbene Lösung aus 69% $(OC)_3Ru-\eta^4-4b$, 23% $(OC)_3Ru-\eta^4-4b'$ und 8% $(OC)_3Ru-\eta^4-4b''$.

Läßt man bei 20–40°C 1 mol $C_5H_5Co(C_2H_4)_2$ und 2.5 mol **4b** 1 h aufeinander einwirken, so werden ca. 2 mol C_2H_4 freigesetzt. Aus der tiefdunkelroten Flüssigkeit erhält man nach den Gl. (n) mit 62% Ausbeute das rotschwarze kristallisierte Gemisch aus ca. 90% *exo*- $C_5H_5Co-\eta^4-4b'$ und ca. 10% *endo*- $C_5H_5Co-\eta^4-4b$, das nur wenig *exo*- $C_5H_5Co-\eta^4-4b''$ enthält (vgl. Tab. 7).

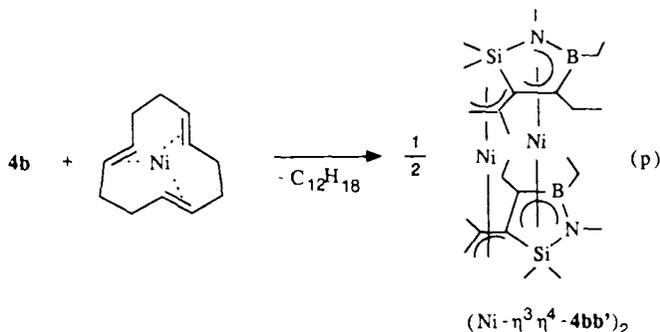
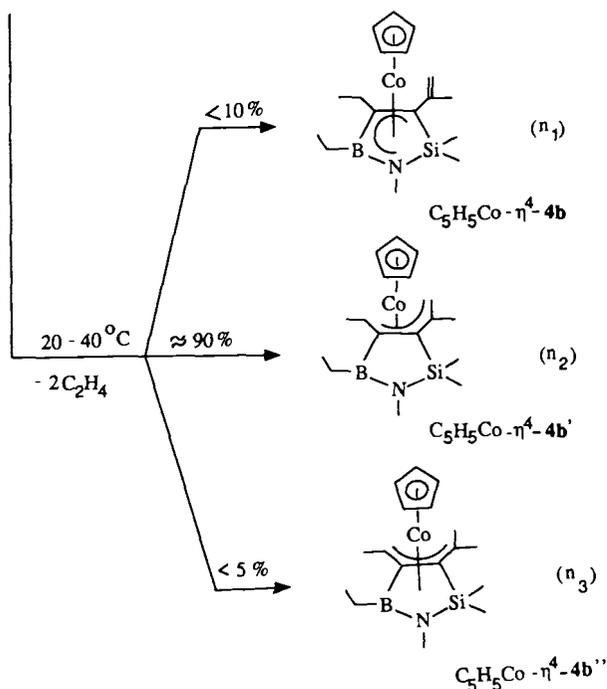
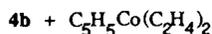
Aus **4b** und $C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$ erhält man in siedendem Toluol nach den Gl. (o) unter Ethen-Abspaltung eine dunkelrote Lösung, aus der mit 82% Ausbeute ein wachsartiges, dunkelrotes Gemisch aus ca. 88% *exo*- $C_5H_5Rh-\eta^4-4b'$ und ca. 12% *endo*- $C_5H_5Rh-\eta^4-4b$ gewonnen wird. Die Zusammensetzung der isomeren **4b/4b'**-Gemische mit C_5H_5Co - und C_5H_5Rh -Fragmenten ist sehr ähnlich.

Die π -Komplexierung von **4b** an Nickel-Atome wurde bereits vorläufig beschrieben⁸⁾. Das aus CDT-Nickel und **4b** mit 65% Ausbeute nach Gl. (p) hergestellte dunkelrote $(Ni\eta^3\eta^4-4bb')_2$ ist massenspektrometrisch (vgl. Tab. 2), NMR-spektroskopisch (vgl. Tab. 4 und 6) und röntgenstrukturanalytisch⁶⁾ charakterisiert worden.

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der 3-Methyl- $C_2SiNB-\pi$ -Komplexe

Verbindung	Mol-masse	Gef. m/z (% rel. Intensität) ^{a)}			Verbindung	Mol-masse	Gef. m/z (% rel. Intensität) ^{a)}		
		M ⁺	Basis-peak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen			M ⁺	Basis-peak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
$(OC)_4Cr-\eta^4-4a$	359.2	359(3)	247	331(4), 303(1), 275(19), 52(81), 28(57)	$(C_2H_4Rh-\eta^1\eta^4-3a)_2$	622.2	622(<1)	28	594(10), 566(6), 564(8), 166(14), 152(15)
$(OC)_4Mo-\eta^4-4a$	403.1	405(1)	28	377(4), 349(3), 347(7), 321(4), 319(10), 293(1), 291(6), 195(24)	$C_5H_5Co-\eta^4-4a$	319.1	319(38)	124	304(7), 290(14), 166(16), 152(20), 97(60), 59(80)
$(OC)_3Fe-\eta^4-4a$	335.1	335(7)	235	307(14), 279(58), 251(45)	$C_5H_5Rh-\eta^4-4a$	363.1	363(100)	363	348(46), 334(11), 277(17), 168(23)
$(OC)_3Ru-\eta^4-4a$	380.3	381(10)	28	353(44), 325(41), 323(51), 295(47), 267(16), 195(12)	$(ClRh-\eta^4-4a)_2$	667.1	666(2)	166	235(20), 195(42), 180(58), 152(51)
$(OC)_3Fe-\eta^4-4c$ (endo-Et ²)	349.1	349(4)	265	321(18), 293(52), 249(40), 237(49), 221(95), 180(30), 152(25), 83(32), 56(32)	$C_5H_7O_2Rh-\eta^4-4a$	397.2	397(100)	397	297(19), 157(32)
$(OC)_3Fe-\eta^4-4c$ (exo-Et ²)	349.1	349(4)	221	321(18), 293(75), 265(83), 249(50), 237(39), 180(24), 152(18), 83(31), 56(28)	$C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$	450.9	451(15)	28	423(18), 421(20), 393(24), 375(36), 195(12)
$(OC)_3Fe-\eta^4-4e$	349.1	349(8)	249	321(14), 293(68), 265(49), 221(29), 219(17), 180(15)	$C_5H_5Co-\eta^4-4h$	335.2	335(100)	335	320(17), 306(20), 124(18)
$(OC)_3Fe-\eta^4-4f$	397.1	397(8)	311	369(8), 341(24), 228(12), 145(11)	$C_5H_5Co-\eta^4-4j$	334.2	334(100)	334	319(6), 305(6), 289(20), 209(20), 124(20)
$(OC)_3Fe-\eta^4-4j$	350.1	350(12)	264, 294	322(29), 266(36), 250(88), 248(42), 195(35)	$C_5H_5Co-\eta^4-5a$	381.3	381(100)	381	366(4), 352(5)
$(OC)_3Fe-\eta^4-5a$	397.2	397(6)	311	369(10), 341(21), 313(33), 295(14)	$C_5H_5Co-\eta^4-5a-\eta^6-Cr(CO)_3$	517.3	517(20)	309	489(16), 461(8), 433(6), 432(16), 431(42), 429(69), 381(15), 124(20), 117(28), 52(92)
$(OC)_3Fe-\eta^4-7c$ (endo-Et ²)	335.1	335(3)	207	307(14), 279(50), 251(99), 235(50), 223(41), 166(84), 138(48), 98(28), 83(39), 70(34), 56(34), 43(31), 28(69)	$C_5H_5Co-\eta^4-7c$ (endo-Et ²)	319.2	319(100)	319	304(14), 290(43), 233(17), 221(40), 195(15), 166(81), 138(42), 124(59), 98(36), 83(35), 59(41)
$(OC)_3Fe-\eta^4-7c$ (exo-Et ²)	335.1	335(3)	207	307(17), 279(63), 251(77), 235(62), 166(88), 138(42), 98(34), 83(42), 70(31), 56(31), 43(29), 28(66)	$C_5H_5Co-\eta^4-7c$ (exo-Et ²)	319.2	319(100)	319	304(13), 290(35), 233(13), 221(41), 195(10), 166(38), 138(22), 124(48), 98(26), 83(24), 59(35)
$(OC)_3Fe-\eta^4-7d$ (exo-Ph ²)	383.1	383(4)	299	355(14), 327(44), 283(81)	$C_5H_5Co-\eta^4-7d$	367.3	367(100)	367	301(54)
					$Ni(\eta^4-4a)_2$	449.1	448(37)	253	237(47), 166(50), 97(48), 59(52)

^{a)} EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben sind die Massen mit dem häufigsten natürlichen Isotop ¹²C, ¹H, ¹¹B, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁸Si, ⁵²Cr, ⁵⁶Fe, ⁵⁸Ni, ⁹⁸Mo und ¹⁰²Ru.



tensität ist. Bei π -Komplexen der Verbindung **4b**, wie z. B. bei $C_5H_5Co-\eta^4-4b$ und $C_5H_5Rh-\eta^4-4b$, ist M^+ die Basis-masse (vgl. Tab. 2).

Bei einigen η^4-4a -Komplexen treten in Abhängigkeit vom Ligand die charakteristischen Bruchstückmassen für $(M - \text{Neutralligand})^+$ auf; z. B. minus $(CO)_n$ mit $n = 1-4$. Der zweikernige π -Komplex $(Ni-\eta^3\eta^4-4bb')_2$ zerfällt bevorzugt unter C_2H_5 -Abspaltung in ein Basisbruchstück-Ion m/z 221 [= $(558 - 116)/2$] sowie in dessen weitere Bruchstück-Ionen 206 (= $221 - 15$) und 192 (= $221 - 29$).

Tab. 2. Auszüge aus den Massenspektren der 3-Isopropenyl- $C_2SiNB-\pi$ -Komplexe und der metallfreien Liganden (zum Vergleich)

Verbindung	Mol-masse	Gef. m/z (% rel. Intensität) ^{a)}		
		M^+	Basis-peak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
4b	221.2	221(100)	221	206(82), 192(84), 151(31), 137(73), 59(39)
5b	283.3	283(100)	283	268(57), 254(56), 151(20), 137(54), 59(34)
$(OC)_3Fe-\eta^4-4b, 4b'$	361.1	361(10)	277	333(26), 305(76), 249(49)
$(OC)_3Fe-\eta^4-5b$	423.2	423(1)	337	395(24), 367(55), 339(74), 309(25), 56(17)
$(OC)_3Ru-\eta^4-4b, 4b'$	406.3	407(9)	28	379(38), 349(41), 319(35), 308(30), 206(39), 192(39), 59(57)
$C_5H_5Co-\eta^4-4b, 4b'$	345.3	345(100)	345	330(7), 316(3), 304(3), 261(13), 124(21), 59(21)
$C_5H_5Rh-\eta^4-4b, 4b'$	389.1	389(100)	389	374(33), 360(12), 305(46), 168(34), 59(38)
$(Ni-\eta^3\eta^4-4bb')_2$	559.9	558(6)	221	206(86), 192(97), 151(40), 137(83), 59(57)

^{a)} EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben sind die Massen mit dem häufigsten natürlichen Isorop ^{12}C , 1H , ^{11}B , ^{14}N , ^{28}Si , ^{56}Fe , ^{58}Ni und ^{102}Ru .

Charakterisierung der π -Komplexe vom Typ 3, 4, 5 und 7

IR-Spektren

Die CO-Liganden der Carbonyl-Übergangsmetall- η^4-4 - und -7-Komplexe haben IR-Absorptionsbanden mit Maxima im Bereich von $2040-1865\text{ cm}^{-1}$. Die NH-Bindungen der Ligand-Übergangsmetall- η^4-7 -Komplexe absorbieren bei $3410-3330\text{ cm}^{-1}$.

Massenspektren

Auszüge aus den Massenspektren der (Ligand)Übergangsmetall- π -Komplexe der 3-Methyl- und 3-Isopropenyl- C_2SiNB -Ringe sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Bei sämtlichen Verbindungen tritt ein Molekül-Ion M^+ auf, das allerdings bei einigen η^4 -Komplexen [z. B. $(OC)_4Cr-\eta^4-4a$; $(OC)_4Mo-\eta^4-4a$; $(OC)_3Fe-\eta^4-5b$] nur von geringer In-

NMR-Untersuchungen

In den 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborolen vom Typ **4** begegnet uns ein cyclisch konjugiertes $C=C-B=N$ -Heterodien-System, dessen Eigenschaften sich durch die Wahl der Substituenten an den verschiedenen Ringatomen steuern läßt¹⁾. Es gelingt z. B. die Einführung einer Isopropenyl-Gruppe in 3-Stellung (**4b**)^{8,11)}, so daß neben dem Heterodien-System auch ein Alkadien-System im Molekül vorliegt.

Einige verschiedenartig substituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole vom Typ **4** und deren π -Komplexe sind in Lösung bereits NMR-spektroskopisch untersucht worden³⁻⁶. Hier wird über NMR-Messungen an den π -Komplexen berichtet, für die es bisher nur wenige, unvollständige Datensätze gibt^{1,7,8}, während für die Liganden selbst^{5,6} und für andere 2,5-Dihydro-1,2,5-elementsilaborole (Element = O¹¹, S¹², Se¹³, P¹⁴) sowie für deren Metallkomplexe¹¹⁻¹⁵ schon umfangreiches Datenmaterial vorliegt.

Für die η^4 -Komplexierung geeigneter Metallfragmente (L_nM) bieten sich bei **4a** das Heterodien-System und bei **4b** entweder das **4b**-Heterodien- (*endo*) oder das **4b'**- bzw. **4b''**-Alkadien-System (*exo*) an. Mit Hilfe der ¹¹B-, ¹³C-, ^{14/15}N- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie lassen sich die Bindungsverhältnisse in den freien und komplexierten Heterocyclen beschreiben, und zudem werden bei bestimmten Substituenten [z. B. **4h**, R⁵ = OEt, ¹⁷O-NMR] und Metallfragmenten [z. B. (C₅H₅)Co, ⁵⁹Co-NMR; (C₅H₅)Rh, ¹⁰³Rh-NMR] weitere Informationen zugänglich. Die strukturelle Charakterisierung mehrerer repräsentativer π -Komplexe im festen Zustand

mittels Röntgenstrukturanalyse^{6,7} erlaubt zusätzlich noch die Korrelation dieser Information mit den NMR-Parametern (δ , J) für Lösungen^{17,18}.

¹H-NMR-Spektren: Die ¹H-NMR-Daten der (Ligand)-Übergangsmetall- η^4 -C₂SiNB-Komplexe sind in Tab. 3 und 4 zusammengestellt. Über die ¹H-NMR-Daten einzelner Verbindungen wurde bereits mit deren Synthese und den direkten Strukturuntersuchungen der Komplexe berichtet⁷.

Die Zuordnung der ¹H-Resonanzen ist eindeutig. Im Vergleich zu den freien Liganden²⁻⁵ werden die erwarteten Effekte beobachtet, z. B.: Unterschiedliche ¹H(SiMe)-Resonanzen für die Me₂Si-Einheit, Diastereotopie der Methylenprotonen (C⁴-CH₂), Zunahme der ¹H-Abschirmung bei der π -Komplexierung [¹H(Phenyl)-Resonanzen in (OC)₃Cr- η^4 -**5a**, ¹H(NH)-Resonanzen in den **7a**- π -Komplexen]. Ebenso wird die Gegenwart von Isomeren angezeigt, so daß hieraus bereits folgt, daß bei dem Liganden **7d** die η^4 -Komplexierung mit dem (OC)₃Fe- oder dem (C₅H₅)Co-Fragment (vgl. die Röntgenstrukturanalyse^{6,7}) nur zu den Komplexen mit der Si-Methyl-Gruppe auf der Seite des Metalls führt. Bemerk-

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der 3-Methyl-C₂SiBN- π -Komplexe

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (ppm)						Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (ppm)					
	LM (MHz)	H ^{1'}	H ^{2'} endo exo	H ^{3'}	H ^{4'} H ^{4''}	H ^{5'} H ^{5''} H ^{6'}		LM (MHz)	H ^{1'}	H ^{2'} endo exo	H ^{3'}	H ^{4'} H ^{4''}	H ^{5'} H ^{5''} H ^{6'}
(OC) ₃ Cr- η^4 - 5a (zum Vergleich)	C ₆ D ₆ (400)	4.92; 4.51; 4.37	0.43	1.74	2.30 1.01	1.08 0.87	C ₅ H ₅ Co- η^4 - 4a	C ₆ D ₆ (80)	1.52	0.82 -0.35	1.30	2.92; 1.92 1.35	1.32 4.21
(OC) ₄ Cr- η^4 - 4a	C ₆ D ₆ (80)	1.60	0.40 -0.34	1.55	2.47; 1.7 0.91	=1.1	C ₅ H ₅ Co- η^4 - 5a	C ₆ D ₆ (80)	6.9; 6.74	0.74 -0.23	1.26	2.87; =1.6 1.30	=1.3 4.3
(OC) ₄ Mo- η^4 - 4a	C ₇ D ₈ (400) -30°C	1.65	0.20 -0.39	1.55	2.42; 1.66 0.82	1.59; 1.05 0.93	C ₅ H ₅ Co- η^4 - 7c (<i>exo</i> -Et ²)	C ₆ D ₆ (200)	-1.3 [br]	0.71 0.0; 0.7	1.28	2.87; 1.81 1.29	1.59 1.14 4.20
(OC) ₃ Fe- η^4 - 4a	C ₆ D ₆ (80)	1.69	0.48 -0.24	1.50	2.53; 2.10 1.20	1.18	C ₅ H ₅ Co- η^4 - 7c (<i>endo</i> -Et ²)	C ₆ D ₆ (200)	-1.1 [br]	1.59; 0.7 -0.39	1.28	2.87; 1.81 1.29	=1.3 1.14 4.20
(OC) ₃ Fe- η^4 - 5a	CD ₂ Cl ₂ (200)	7.23; 6.79	0.37 0.10	1.65	2.62; 2.19 1.30	=1.25; 0.72 1.19	C ₅ H ₅ Co- η^4 - 5a - η^6 -C ₆ (CO) ₃	C ₆ D ₆ (400)	4.77 4.61; 4.21	1.12 -0.14	1.19	2.72; 1.31 1.25	1.81; 1.59 1.23 4.31
(OC) ₃ Fe- η^4 - 7c (<i>exo</i> -Et ²)	C ₆ D ₆ (200)	-0.9 [br]	0.35 0.06; 0.65	1.45	2.48; 2.10 1.15	1.45; 1.1 1.03	C ₅ H ₅ Co- η^4 - 7d	CD ₂ Cl ₂ (200)	-0.2 [br]	1.22 7.22	1.32	2.84; 1.86 1.16	1.61; 1.39 1.01 4.44
(OC) ₃ Fe- η^4 - 7c (<i>endo</i> -Et ²)	C ₆ D ₆ (200)	-0.8 [br]	0.93; 0.65 -0.30	1.44	2.47; 2.10 1.14	1.45; 1.1 1.03	C ₅ H ₅ Co- η^4 - 4h	C ₆ D ₆ (400)	1.62	0.80 -0.33	1.34	3.04; 1.89 1.36	4.60; 4.47 1.50 4.30
(OC) ₃ Fe- η^4 - 7d (<i>exo</i> -Ph ²)	CD ₂ Cl ₂ (200)	=0.6 [br]	0.94 7.4; 7.34	1.65	2.61; 2.21 1.24	1.43 0.96	C ₅ H ₅ Co- η^4 - 4j	C ₆ D ₆ (200)	1.50	0.75 -0.40	1.30	=2.9; 1.82 1.32	2.91 4.25
(OC) ₃ Fe- η^4 - 7d (<i>endo</i> -Ph ²)	CD ₂ Cl ₂ (200)	=0.6 [br]	7.72; 7.54 0.18	1.84	2.67; 2.26 1.34	1.60; 1.3 1.18	Ni(η^4 - 4a) ₂	C ₆ D ₆ (200)	2.50	0.38 0.02	1.26	1.80; 2.08 1.18	0.80; 0.95 1.13 -
(OC) ₃ Fe- η^4 - 4c (<i>endo</i> -Et ²)	C ₆ D ₆ (200)	1.61	=1.0 -0.28	1.46	2.54; 2.11 1.15	1.6; 1.1 1.15	C ₅ H ₅ Rh- η^4 - 4a	C ₆ D ₆ (80)	1.99 ^J _{RhH} = 1.5 Hz]	0.63 -0.26	1.56	2.61; 2.05 1.22	1.35 4.68 ^J _{RhH} =1.0Hz]
(OC) ₃ Fe- η^4 - 4c (<i>exo</i> -Et ²)	C ₆ D ₆ (200)	1.63	0.41 0.12; 0.68	1.48	2.54; 2.11 1.15	1.6; 1.1 1.15	[ClRh- η^1 , η^4 - 4a] ₂	C ₆ D ₆ (80)	1.73	0.98 [br] -0.39	1.62	2.7; 2.1 1.25	=1.3
(OC) ₃ Fe- η^4 - 4e	C ₆ D ₆ (200)	1.59	0.44 0.28	1.81 1.04	2.48; 2.04 1.16	1.6; 1.1 1.10	Linien alle sehr breit; paramagnetische Anteile?						
(OC) ₃ Fe- η^4 - 4f	CD ₂ Cl ₂ (200)	2.19	0.60 0.07	7.30	2.55; 1.99 1.37	1.66; 1.2 1.25	C ₅ H ₂ O ₂ Rh- η^4 - 4a	C ₆ D ₆ (80)	1.91	0.86 -0.26	1.50	2.72; 2.33 1.27	1.35 5.07 1.81 1.60
(OC) ₃ Fe- η^4 - 4j	C ₆ D ₆ (200)	1.85	0.43; -0.30	1.54	2.64; 2.24 1.16	2.62	(C ₂ H ₄ Rh- η^1 , η^4 - 3a) ₂	C ₆ D ₆ (400)	-	0.96 -0.17	1.10	2.11; 1.30 1.03	1.76; 1.74 1.28 3.14 3.06
(OC) ₃ Ru- η^4 - 4a	C ₆ D ₆ (200)	1.80	0.35; -0.25	1.55	2.50; 2.15 1.12	1.50 =1.1	(C ₂ H ₄ Rh- η^1 , η^4 - 3a) ₂ (<i>iso</i> -Form)	C ₇ D ₈ (400)	-	1.10 -0.14	1.47	2.16; 1.21 0.95	1.82 2.84 1.59 2.52 1.27

kenswert ist auch das Auftreten von zwei $^1\text{H}(\text{CH}_3)$ -Resonanzen für die (Acetylacetonat = acac)-Einheit in (acac)Rh-**4a**, die gehinderte Rotation des (acac)Rh-Fragments über dem Liganden **4a** anzeigt.

Die Komplexe $(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-4c}$ mit unterschiedlicher Orientierung der SiMe-Gruppe liegen in Lösung nebeneinander vor. Dies gilt auch für die *endo*- und *exo*- π -Komplexe **4b** und **4b'** (vgl. Tab. 4). Mittels Magnetisierungstransfer-Experimenten¹⁹⁾ (in 1D¹⁹⁾- und 2D-NMR²⁰⁾ wurde gezeigt, daß ihre gegenseitige Umwandlung langsam bezüglich der NMR-Zeitskala ist.

Tab. 4. ^1H -NMR-Daten der 3-Isopropenyl- C_2SiNB - π -Komplexe

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (ppm)					
	H^1 LM (MHz)	H^2 endo exo	H^3 H^3 H^3	H^4 H^4 H^4	H^5 H^5 H^5	H^6 H^6 H^6
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-4b}$	1.60 C_7D_8	0.42 -0.22	4.95; 4.84 1.84	2.52; 2.20 1.27	1.1	-
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-4b}'$	2.44 C_7D_8 (80)	0.33 0.23	1.67 1.87	≈ 2.1 ; 1.2 0.64	1.2	-
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-5b}$	7.15 C_6D_6 (80)	0.40 0.35	1.78 1.93	2.11; 1.22 0.75	1.1	-
Kein $(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-5b}'$ im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten (vgl. ^{13}C -NMR)						
$(\text{OC})_3\text{Ru}-\eta^4\text{-4b}$	n.b. C_6D_6	0.33 -0.16	4.91; 4.76 n.b.	n.b.	n.b.	-
$(\text{OC})_3\text{Ru}-\eta^4\text{-4b}'$	2.48 C_6D_6 (200)	0.25 0.19	1.82; 1.79 1.96	2.1; 1.13 0.68	≈ 1.0	-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-4b}$	1.47 C_6D_6	0.82 -0.30	5.13; 4.99 1.98	3.00; 2.19 n.b.	n.b.	4.30
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4\text{-4b}'$	2.52 C_6D_6 (400)	0.53 0.36	2.07; 1.01 2.12	1.37; 0.78 0.94	1.2; 1.07 1.24	4.55
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}-\eta^4\text{-4b}$	1.88 C_6D_6	0.63 -0.16	n.b.	n.b.	n.b.	4.77
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}-\eta^4\text{-4b}'$	2.46 C_6D_6 (80)	0.33	2.63; 1.71 2.00	1.58; ≈ 1.15 0.92	≈ 1.15	5.01
$(\text{Ni}-\eta^3\eta^4\text{-4bb}')_2$	1.98 C_7D_8 (400)	-0.29 -1.07	4.71; 1.58 2.05	n.b. 1.61(t)	n.b. 1.36(t)	-

^{11}B -NMR-Spektren: Die Abschirmung der ^{11}B -Kerne nimmt – von wenigen Ausnahmen abgesehen²¹⁾ – bei der π -Komplexierung der Borane zu^{18,22)} (Tab. 5).

Der Abschirmungsgewinn ist nur dann verhältnismäßig groß (ca. 20–27 ppm), wenn die Abschirmung der ^{11}B -Kerne in den freien Liganden niedrig ist. Die Konstanz der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der η^4 -Komplexe bei Änderung der Liganden in 5-Stellung [vgl. z. B. $\delta^{11}\text{B}$ von $(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-4a}$ 18.2, $(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4\text{-4j}$ 19.5, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}-\eta^4\text{-4a}$ 18.8, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}-\eta^4\text{-4h}$ 18.6] belegt, daß die Änderung der Abschirmung der ^{11}B -Kerne nicht mehr von B–N- bzw. B–O-(pp) π -Wechselwirkungen oder von B–N- bzw. B–O- σ -Bindungseffekten bestimmt wird. In den dreifach koordinierten Borverbindungen lassen sich Änderungen der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte mit dem Beitrag der B_0 -induzierten Zirkulation von Ladung zwischen σ - und π^* - bzw. π - und σ^* -Zuständen zum paramagnetischen Term, σ^P , der Abschirmkonstante, σ , erklären^{18,22,23)}. Naturgemäß

hängt die Energie der σ - und π -Zustände in den Boranen entscheidend von Elektronegativität und elektronischer Struktur der Substituenten am Bor-Atom ab. In Analogie zu der Analyse der ^{13}C -Abschirmungs-Tensoren in Aren- π -Komplexen²⁴⁾ kann man schließen, daß sich der größte Beitrag zur Änderung der ^{11}B -magnetischen Abschirmung aus den nach der π -Komplexierung neu zu betrachtenden $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergängen ergibt. Die π -Komplexierung bedingt eine Zunahme der Aufspaltung der betreffenden π - und π^* -Zustände, ein Effekt, der bei Rückbindung des Metalls zum Ligand noch stärker wird. Somit verlieren wichtige Beiträge zu σ^P in den π -Komplexen an Bedeutung, und wir finden die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für sehr viele Boran- π -Komplexe (mit z. T. sehr unterschiedlicher Struktur und $\delta^{11}\text{B}$ -Werten der freien Boran-Liganden) in einem engen Bereich^{18,22)}, der auch für die hier zu besprechenden η^4 -Komplexe gilt. Folgerichtig beobachtet man für die π -Komplexe weniger Einfluß von Substituenten am Bor-Atom auf $\delta^{11}\text{B}$ als vielmehr einen merklichen Effekt des Metalls (vgl. Tab. 6), bedingt durch die Natur der π -Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen.

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte lassen somit keine konkreten Schlüsse auf die Stärke der Metall-Bor-Bindung zu. Das vorliegende Heterodien-System erlaubt aber für die η^4 -Komplexe den Vergleich der Bereiche für die $\delta^{11}\text{B}$ - und die $\delta^{13}\text{C}^4$ -Werte (siehe unten), die bei Gleichberechtigung der C=C- und der B–N-Komponenten einander entsprechen sollten (unter Berücksichtigung der $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ -bedingten²⁵⁾ größeren Variation der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte). Für die meisten π -Komplexe stimmen die Änderungen von $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}^4$ (vgl. Tab. 6) im Trend überein, doch sind die Änderungen der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte als Funktion des Metalls viel geringer als die der $\delta^{13}\text{C}^4$ -Werte. Dies kann ein Indiz für relativ schwache Bor-Metall-Wechselwirkungen sein.

Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert für $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Rh}-\eta^1\eta^4\text{-3a})_2$ (33.4) läßt sich einordnen, wenn man das π -gebundene **3a** wegen der μ_2 -Brückenfunktion des Stickstoff-Atoms nicht als Heterodien-System sondern als cyclisches Alkenylboran betrachtet.

In $(\text{OC})_3\text{Cr}-\eta^6\text{-5a}$ ist der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert gegenüber dem freien Liganden nicht verändert, im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse⁶⁾, die eine Verdrillung der $(\text{OC})_3\text{Cr}-\eta^6\text{-Ph}$ -Einheit gegen die C_2BN -Ebene anzeigt.

Die Präsenz der *exo*-isomeren $\eta^4\text{-4b}'$ -Komplexe (vgl. Tab. 7) folgt aus den ^{11}B -Resonanzen, die gegenüber dem freien **4b** um ca. 2–4 ppm zu höheren Frequenzen verschoben sind.

Zwischen dem Metall und dem trigonalen Bor-Atom der *exo*-isomeren **4b'**- und **4b''**-Komplexe besteht – ebenso wie bei den entsprechenden η^4 -Komplexen des zu **4b** analogen 1-Oxa-Derivates¹¹⁾ – keine Wechselwirkung.

^{13}C -NMR-Spektren: Die ^{13}C -Resonanzen lassen sich mittels gebräuchlicher Techniken²⁶⁾ sicher zuordnen. Die bor-gebundenen Kohlenstoff-Atome sind wegen der breiten ^{13}C -Resonanzsignale leicht zu erkennen, wobei heteronucleare Tripelresonanz-Experimente $^{13}\text{C}\{^1\text{H}^{11}\text{B}\}$ oder die Aufnahme der Spektren bei tiefer Temperatur^{18,22)} zu schärferen Resonanzsignalen führen [z. B. im Fall von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}-\eta^4\text{-4a}$ für $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}^4)$]. Auch die Beobachtung der ^{29}Si -Satellitensignale für $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ ist für die Zuordnung nützlich.

Tab. 5. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der 3-Alkyl(phenyl)- C_2SiNB - π -Komplexe (LM = Lösungsmittel)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a-c}}$ 64.2MHz (ppm) (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$J^{29}\text{Si};^{13}\text{C}$ (Hz)] 50.3 MHz						$\delta^{14}\text{N}$ (MHz) (C_7D_8)	$\delta^{29}\text{Si}$ (MHz) (C_7D_8)	δ^{X} (ppm) (LM)
		C^1 (LM)	exo- C^2 endo- C^2	C^3 C^3	C^4 [br] C^4 ''	C^5 [br] C^5 ''	C^x			
$(\text{OC})_4\text{Cr}-\eta^4-4a$	21.1 (C_7D_8)	31.9 (C_7D_8 , -20°C)	3.7 [50.6] -2.9 [59.5]	104.1 [78.2] 12.3	115.0 22.2 15.6	6.2 10.5	229.8 228.2 227.7 224.4	-358.0	17.9	405±4[br] (^{17}O) (C_6D_6 , 27°C)
$(\text{OC})_4\text{Mo}-\eta^4-4a$	24.1 (C_6D_6)	32.2 (C_7D_8 , -50°C)	3.7 [n.b.] -2.6 [n.b.]	103.9 [n.b.] 12.9	118.7 22.8 15.9	5.6 10.6	220.2 218.1 215.8 214.9	n.g.	n.g.	
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4-4a$	18.2 ^b (C_7D_8)	32.9 (C_7D_8 , -20°C)	3.9 [47.8] -4.5 [57.8]	66.3 [77.2] 12.8	103.4 22.1 16.6	2.7 11.5	213.6 (CO)	-372.0	23.2	352±1 (^{17}O)
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4-5a$	17.9 (C_6D_6)	144.1 i 127.9 o 129.2 m 125.4 p (C_6D_6)	5.4 [47.8] -3.9 [59.9]	66.1 12.9	103 22.1 16.5	5.1 11.9	213.4 (CO)	n.g.	25.8	-
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4-4c$ (endo- Et^2)	18.6 ^b (C_6D_6)	32.8	1.4 4.2; 7.4	65.6 13.3	103.4 21.8 16.9	3.3 11.8	213.9 (CO)		24.4	
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4-4c$ (exo- Et^2)		33.2 (C_7D_8 , -50°C)	7.8; 7.4 -0.6 [56.8]	65.1 13.7	103.8 22.2 17.2	3.8 12.2	213.9 (CO)		25.0	
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4-4e$	18.7 ^b (C_6D_6)	32.7 (C_7D_8 , -50°C)	4.5 [48.7] 3.2 [56.1]	74.4 [76.8] 22.1 17.0	102.6 22.2 17.5	3.6 11.9	213.9 (CO)	-	23.5	-
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4-4f$	19.2 ^c (CD_2Cl_2)	32.8 (C_7D_8 , -50°C)	4.0 [49.4] -4.6 [58.5]	76.4 [74.1] 140.7 i 130.7 o 128.5 m 125.6 p	103.0 23.5 17.5	3.8 11.3	212.9 ^a (CO)	-	24.1	-
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4-4j$	19.8 (C_6D_6)	35.6 (C_6D_6)	4.3 [46.8] -4.9 [58.0]	61.6 [n.b.] 13.1	85.0 22.6 16.6	40.1	214.0 (CO)	n.g.	19.7	-
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4-7c$ (exo- Et^2)	18.0 ^b (C_6D_6)	- (C_7D_8 , -50°C)	15.2 [49.8](CH_2) 6.7 -4.5 [58.0](CH_3)	68.2 [76.3] 13.3	105.0 22.3 16.4	5.6 11.4	213.4 ^a (CO)	-385.4 ^b	22.2	360.2 (^{17}O)
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4-7c$ (endo- Et^2)	18.0 ^b (C_6D_6)	- (C_7D_8)	4.2 [47.8](CH_3) 5.7 [60.0](CH_2) 7.6	68.6 [75.8] 13.4	105.0 21.9 16.2	5.6 11.5	213.5 ^a (CO)	-384.3 ^b	22.3	360.2 (^{17}O)
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4-7d$ (exo- Ph^2)	18.4 ^b (CD_2Cl_2)	- (CD_2Cl_2)	141.3 i [60.5] 133.3 o 128.2 m 130.3 p -4.6 [58.5]	69.5 [79.9] 13.5	105.3 22.6 16.2	5.6 10.7	213.6 (CO)	-382.2 ^b	8.1	360.8 (^{17}O)
$(\text{OC})_3\text{Fe}-\eta^4-7d$ (endo- Ph^2)	18.7 ^b (CD_2Cl_2)	- (CD_2Cl_2)	6.7 [n.b.] 135.2 i 133.7 o 128.0 m 130.1 p	66.4 13.6	104.4 21.6 16.2	5.1 11.2	212.7 (CO)			-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4-4a$	18.8 (C_7D_8)	32.8 (C_7D_8 , -60°C)	3.2 [44.9] -2.6 [58.3]	50.5 [79.1] 14.1	93.4 23.0 16.8	≈5 12.5	79.1 (C_5H_5)	-395.0	8.3	-1225 (^{59}Co)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4-5a$	20.3 (C_6D_6)	146.4 i 126.9 o 128.4 m 123.8 p (C_7D_8)	4.0 [46.3] -1.7 [60.1]	50.9 [n.b.] 13.9	94.1 22.9 16.5	6.0 12.7	79.6 (C_5H_5)	n.b.	11.0	-

Tab. 5. (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a-c}}$	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)] 50.3 MHz						$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^{29}\text{Si}$	δ^{X}
	64.2MHz (ppm) (LM)	$\text{C}^{1'}$ (LM)	exo- $\text{C}^{2'}$ endo- $\text{C}^{2'}$	C^3 $\text{C}^{3'}$	C^4 [br] $\text{C}^{4'}$ $\text{C}^{4''}$	$\text{C}^{5'}$ [br] $\text{C}^{5''}$	C^{x}	MHz (ppm) (C_7D_8)	MHz (ppm) (C_7D_8)	(ppm) (LM)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4-5\text{a}-\eta^6-\text{Cr}(\text{CO})_3$	20.0 (C_6D_6)	125.4 i 92.0; 91.5; 91.0; 90.6; 90.1 (C_7D_8 , -50°C)	5.2 [45.8] -1.1 [58.8]	51.7 [79.3] 13.7	92.6 22.8 16.7	5.7 12.9	79.6 (C_5H_5) 233.9 (CO)	n.g.	15.2	-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4-7\text{d}$	18.9 (CD_2Cl_2)	- (CDCl_3)	-3.7 [61.4] 140.9 i [60.6] 132.4 o 127.6 m 129.2 p	51.8 [81.4] 14.4	95 22.8 16.3	5.9 11.0	78.4 (C_5H_5)	-389.8 ^{c)}	-6.5	-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4-4\text{h}$	18.6 (C_6D_6)	31.0 (C_7D_8)	3.5 [44.3] -2.8 [66.9]	46.7 [78.8] 13.7	76.1 22.9 16.8	61.4 18.5	78.8 (C_5H_5)	-408	4.0	27±4 (¹⁷ O) (C_7D_8) -1160 (⁵⁹ Co)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4-4\text{j}$	18.2 (C_6D_6)	33.9 (C_6D_6)	3.7 [43.7] -2.7 [n.b.]	47.3 [n.b.] 14.3	80.8 23.4 16.4	41.7	78.6 (C_5H_5)	n.g.	5.7	-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4-7\text{c}$ (exo-Et ²)	18.5 ^{d)} (C_7D_8)	- (C_7D_8 , -50°C)	15.1 7.1 -2.2 [58.5]	50.8 [n.b.] 14.8	94.9 23.2 16.7	6.5 12.1	78.7 (C_5H_5)	-408.3 ^{d)}	6.4	-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4-7\text{c}$ (endo-Et ²)	18.5 ^{d)} (C_7D_8)	- (C_7D_8 , -50°C)	8.1 [60.3] 3.9 [44.1] 8.6	51.6 [n.b.] 14.7	96.1 23.0 16.6	7.0 12.0	78.7 (C_5H_5)	-407.0 ^{e)}	5.9	-
$\text{Ni}(\eta^4-4\text{a})_2$	25.0 (C_6D_6)	30.1 (C_7D_8)	1.0 [n.b.] -3.1 [n.b.]	81.5 [n.b.] 13.2	110.8 22.5 14.9	5.4 9.6	-	-342	5.8	-
$(\text{OC})_3\text{Ru}-\eta^4-4\text{a}$	17.8 (C_6D_6)	33.8 (C_7D_8)	3.6 [47.8] -4.5 [58.0]	59.5 [78.1] 13.2	102 22.2 17.3	3.0 12.3	200.9 (CO)	-368	28.5 [78.1; 57.4; 47.6]	-
$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Rh}-\eta^4-4\text{a}$	22.9 (C_6D_6)	29.3 (C_7D_8)	3.0 [48.0] -2.4 [57.1]	68.5 ^{f)} [78.5] 11.6	98.5 21.8 14.3	4.7 10.8	186.3 184.9 100.4 27.1; 26.7 ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)	-378	5.7 ^{g)}	2343.8 (¹⁰³ Rh)
$\text{ClRh}-\eta^4-4\text{a}$	24.5 (C_6D_6)	31.6 (C_6D_6)	2.9 [n.b.] -2.5 [n.b.]	68.8 [n.b.] 13.3	98.3 22.3 14.1	4.6 10.7	-	-380	8.1 ^{h)}	-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}-\eta^4-4\text{a}$	18.6 (C_6D_6)	34.9 (C_6D_6)	4.0 [43.3] -1.9 [58.1]	51.1 ⁱ⁾ 14.7 ^{j)} [n.b.]	96.0 ^{k)} 23.0 17.2	4.2 13.8	81.9 ^{l)} (C_5H_5)	-370 (C_6D_6)	13.2 ^{m)} (C_6D_6)	-171.0 (¹⁰³ Rh)
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{Rh}-\eta^1, \eta^4-3\text{a})_2$	33.4 (C_6D_6)	- (C_6D_6)	7.7 [n.b.] 0.5 [n.b.]	85.8 [n.b.] 13.6	112 22.1 13.5	13.5 11.4	68.6 (C_2H_4)	n.g.	n.g.	-
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{Cl})\text{Ir}-\eta^4-4\text{a}$	27.7 (C_6D_6)	30.4 (C_7D_8 , -30°C)	1.0 [49.5] -4.2 [56.3]	61.4 [n.b.] 12.3	87.4 19.9 13.2	3.8 9.8	52.5 (C_2H_4)	-323	7.6	-

a) $J(^{57}\text{Fe}^{13}\text{C}) = 28.0$ Hz. - b) $J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 78.1$ Hz. - c) $J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 79.5$ Hz. - d) $J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 77.6$ Hz. - e) $J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 80.1$ Hz. - f) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 12.7$ Hz. - g) $J(^{103}\text{Rh}^{29}\text{Si}) = 1.2$ Hz. - h) $J(^{103}\text{Rh}^{29}\text{Si}) = 1.3$ Hz. - i) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 13.3$ Hz. - j) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 1.5$ Hz. - k) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 11.0$ Hz. - l) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 5.9$ Hz. - m) $J(^{103}\text{Rh}^{29}\text{Si}) = 2.3$ Hz.

Die Verschiebung der $^{13}\text{C}^{3,4}$ -Resonanzen zu niedrigen Frequenzen bei der π -Komplexierung sind von besonderem Interesse, vergleicht man mit analogen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von Butadien- η^4 -Komplexen^{27,28)}. Der Bereich für $\Delta\delta^{13}\text{C}^3$ beträgt

für $\eta^4-4\text{a}$ -Komplexe ca. 54 ppm, während dieser bei analogen 1,3-Butadien- η^4 -Komplexen lediglich ca. 25 ppm ausmacht. Auch die Spanne für die $\delta^{13}\text{C}^4$ -Werte (ca. 25 ppm) ist deutlich größer als in den 1,3-Butadien- η^4 -Komplexen (ca.

Tab. 6. Vergleich der $\delta^{13}\text{C}^{3,4}$, $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta(^{\text{El}})$ -Werte der $\text{L}_n\text{M}-\eta^4\text{-4a}$ -Komplexe sowie analoger 2,5-Dihydro-1,2,5-elementsilaborole (Elementgruppe El = S¹², Se¹³, Sc¹³, PC₅H₅¹⁴)

El	L_nM	$\delta^{13}\text{C}^3$	$\delta^{13}\text{C}^4$	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta(^{\text{El}})$
CH ₃ N	(OC) ₃ Fe	66.2	103.6	18.2	-372(¹⁴ N)
C ₆ H ₅ P		67.2	109.0	13.1	-78.0(³¹ P)
S		69.1	107.4	25.6	-
Se		69.0	105.1	29.3	-549.4(⁷⁷ Se)
CH ₃ N	(OC) ₃ Ru	59.5	102.0	17.8	-368(¹⁴ N)
C ₆ H ₅ P		60.4	110.3	12.5	-97.8(³¹ P)
S		61.9	107.4	17.8	-
Se		61.1	105.0	25.7	-566.5(⁷⁷ Se)
CH ₃ N	(C ₅ H ₅)Co	50.5	93.4	18.8	-395(¹⁴ N)
C ₆ H ₅ P		52.8	98.3	15.9	-96.9(³¹ P)
S		55.1	99.2	27.6	-
Se		55.1	97.0	33.1	-726.6(⁷⁷ Se)
CH ₃ N	LNi	82.0	111.2	25.0	-342(¹⁴ N)
C ₆ H ₅ P		89.0	118.2	26.3	-100.3(³¹ P)
S		97.2	120.8	32.9	-
Se		96.5	119.4	37.0	-470.4(⁷⁷ Se)

10 ppm). Somit betreffen die Änderungen der π -Bindung des Liganden zum Metall in dem C=C-B-N-System vorwiegend die C³=C⁴-Bindung.

Während die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte in den π -Komplexen von den B-Substituenten (z. B. R⁵ = Et, OEt, NMe₂) kaum betroffen sind, verschieben sich die $^{13}\text{C}^3$ - (ca. 3–5 ppm) und besonders die $^{13}\text{C}^4$ -Resonanzen (ca. 15–19 ppm) zu niedrigen Frequenzen, wenn anstelle von R⁵ = Et der B-Substituent R⁵ = OEt oder NMe₂ ist. Der Einfluß von R⁵ auf die $\delta^{13}\text{C}^{3,4}$ -Werte in den freien Liganden ist relativ gering: $\delta^{13}\text{C}^3$, Bereich 1.1 ppm; $\delta^{13}\text{C}^4$, Bereich 3.4 ppm. Die π -komplexierte C³=C⁴-Bindung spricht somit empfindlich auf Änderungen des Bindungssystems an.

Die $^{13}\text{C}^{3,4}$ -Resonanzen von (C₂H₄Rh- $\eta^1\eta^4$ -3a)₂ sind wie die ¹¹B-Resonanz gegenüber den übrigen Rhodium-Komplexen merklich zu höheren Frequenzen verschoben, da die C=C-B-N-Einheiten hier nicht als Heterodien-Systeme aufzufassen sind. Das ¹³C-NMR-Spektrum des roten (C₂H₄Rh- $\eta^1\eta^4$ -3a)₂ entspricht aufgrund der Röntgenstrukturanalyse⁶ dem zentrosymmetrischen QQ-Isomer, das wie das entsprechende [R₂PRh(CO)₂]₂-Isomer¹⁶ aufgebaut ist.

Für die *exo*-4b'-Komplexe sind die Bereiche der $\delta^{13}\text{C}^{3,4}$ - und $\delta^{13}\text{C}^{3,3'}$ -Werte vergleichbar mit den Bereichen für andere 1,3-Butadien- η^4 -Komplexe. Die $\Delta^{13}\text{C}$ -Werte relativ zu *endo*-4b lassen sich wie bei den entsprechenden 1-Oxa-Derivaten erklären¹¹.

Intensitätsschwache ¹³C-Resonanzen weisen auf die Existenz geringer Mengen ($\leq 5\%$ im Gemisch) der *exo*-Isomeren (OC)₃Fe- η^4 -4b'', (C₅H₅)Co- η^4 -4b'' und (C₅H₅)Rh- η^4 -4b'' hin.

Die ¹³C(C \equiv O)-Resonanzen der Cr-, Mo-, Fe- und Ru-Komplexe finden sich im Erwartungsbereich²⁶. (OC)₄Cr- η^4 -4a hat bei -20 °C in [D₈]Toluol drei ¹³C(C \equiv O)-Resonanzen (2:1:1), die bei Raumtemperatur in zwei breite Signale (1:1) übergehen. Die Konformationslabilität des Komplexes

ist bei (OC)₄Mo- η^4 -4a noch stärker ausgeprägt. Die ¹³C(C \equiv O)-Resonanzen aller (OC)₃Fe- und (OC)₃Ru- η^4 -Komplexe sind bei Raumtemperatur verbreitert, spalten aber bei tiefer Temperatur in drei Resonanzen auf²⁹. Bei den (C₅H₅)Co- und (C₅H₅)Rh- η^4 -4a-Komplexen und den entsprechenden *endo*-4b-Komplexen fällt auf, daß die ¹³C(C₅H₅)-Resonanzen um ca. 1–3 ppm aus dem üblichen Bereich zu niedrigen Frequenzen verschoben sind.

^{14,15}N-NMR-Spektren: Die ¹⁵N-NMR-Spektren einiger η^4 -7c- und -7d-Komplexe wurden mittels der INEPT-Pulsfolge³⁰ registriert (vgl. Tab. 5). Ohne NH-Gruppierung waren die Messungen bisher erfolglos, auch nach 15 h Meßzeit mit verschiedenen Techniken [z. B. für (OC)₃Fe- η^4 -4j]. Zur Ermittlung der δN -Werte der meisten η -Komplexe wurden daher die ¹⁴N-NMR-Spektren aufgenommen.

Für alle bisher bekannten ¹⁴N-NMR-Spektren von π -komplexierten Bor-Stickstoff-Verbindungen ist die magnetische Abschirmung des ¹⁴N-Kerns im π -Komplex erwartungsgemäß größer als im freien Ligand³¹. Die vorliegenden η^4 -Komplexe geben erstmals die Möglichkeit, den Einfluß verschiedener Metallfragmente auf $\delta^{14}\text{N}$ -Werte in π -Komplexen zu studieren. Für die (OC)₃Fe- ($\delta^{14}\text{N}$ -372, $\delta^{13}\text{C}^3$ 66.2), (C₅H₅)Co- ($\delta^{14}\text{N}$ -395, $\delta^{13}\text{C}^3$ 50.5) und Ni- η^4 -4a-Komplexe ($\delta^{14}\text{N}$ -342, $\delta^{13}\text{C}^3$ 82.0) folgen die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte im Trend dem Verlauf der $\delta^{13}\text{C}^3$ -Werte (vgl. Tab. 6). In Ni-(η^4 -4a)₂ sind die beteiligten ¹³C^{3,4}-, ¹¹B- und ¹⁴N-Kerne relativ wenig abgeschirmt. Dagegen sind die ¹⁴N-Kerne in (OC)₃Ru- η^4 -4a ($\delta^{14}\text{N}$ -368, $\delta^{13}\text{C}^3$ 59.5) und in (C₅H₅)Rh- η^4 -4a ($\delta^{14}\text{N}$ -370, $\delta^{13}\text{C}^3$ 51.1) schwächer abgeschirmt als die $\delta^{13}\text{C}^3$ -Werte vermuten lassen (vgl. auch die Diskussion der $\delta^{59}\text{Co}$ - und $\delta^{103}\text{Rh}$ -Werte). Bemerkenswert gering ist die ¹⁴N-magnetische Abschirmung für C₂H₄(Cl)Ir- η^4 -4a ($\delta^{14}\text{N}$ -323). Vermutlich ändert sich mit zunehmendem Elektronenreichtum in der Reihe Fe, Co, Ni die Natur der Metall-Stickstoff-Bindung. Innerhalb einer Gruppe (z. B. Fe zu Ru, Co zu Rh) kann der M-N- σ -Bindungsanteil gegenüber der M-BN- π -Bindung zunehmen.

Die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte der *endo*- π -Komplexe LM- η^4 -4b verhalten sich wie die von LM- η^4 -4a. Die ¹⁴N-Resonanzen der *exo*-Isomeren LM- η^4 -4b' finden sich im charakteristischen Bereich für Aminoborane, kaum verschoben relativ zu 4b ($\delta^{14}\text{N}$ -287).

¹⁷O-NMR-Spektren: In (C₅H₅)Co- η^4 -4h ändern sich die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte gegenüber 4h wie erwartet: Der entschirmende Einfluß der Nachbarschaft des ¹⁷O-Kerns zum trigonal-planar umgebenen Bor-Atom entfällt (vgl. z. B. $\delta^{19}\text{F}$ von 1,4-Difluor-1,4-diboran und seinen π -Komplexen³²).

Die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte der gemessenen ¹⁷O(C \equiv O)-Resonanzen finden sich im Erwartungsbereich für Metallcarbonyl³³, für die ¹⁷O(C \equiv O)-Kerne in (OC)₄Cr- η^4 -4a wird aber ein Abschirmungsverlust von ca. 30 ppm gegenüber Cr(CO)₆ gefunden. Die ¹⁷O(C \equiv O)-Resonanz in (OC)₃Fe- η^4 -4a ist dagegen gegenüber Fe(CO)₅ um 36 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Die $\delta^{13}\text{C}(\text{C}\equiv\text{O})$ -Werte der (OC)₃Fe- η^4 -Komplexe nehmen nur einen Bereich < 2 ppm ein, wohingegen der Bereich für die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte für (OC)₃Fe- η^4 -4a (+352.0) und (OC)₃Fe- η^4 -4b, b', b'' (*exo* 357.5, *endo* 366.0) 14 ppm überstreicht.

Tab. 7. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der 3-Isopropenyl- $\text{C}_2\text{SiNB-}\pi$ -Komplexe

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm) (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)]						$\delta^{14}\text{N}$ (ppm) (C_7D_8)	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) (C_7D_8)	δ^{X} (ppm) (C_7D_8)
		$\text{C}^{1'}$ (LM)	exo- $\text{C}^{2'}$ endo- $\text{C}^{2'}$	C^3 $\text{C}^{3'}$ $\text{C}^{3''}$ $\text{C}^{3'''}$	C^4 [br] $\text{C}^{4'}$	$\text{C}^{5'}$ [br]	C^{x}			
$(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b}$ (orange)	19.0 (C_7D_8)	32.7 (C_7D_8)	4.3 [48.4] -4.1 [58.8]	74.5 [n.b.] 143.9 114.5 26.9	101.4 23.6 17.5	3.6 11.4	213.1 (CO)	-372	23.6	366.0 (^{17}O)
$(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b}'$ (gelb)	51.2 (C_7D_8)	27.8 (C_7D_8)	-1.3 [56.6] -1.9 [53.0]	98.2 [n.b.] 111.6 46.2 23.9	77.4 23.0 19.4	8.0 9.4	211.8 (CO)	-282	16.7 18.3 (exo')	357.5 (^{17}O)
$(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-5b}$ (ca. 95% im Gemisch)	51.7 (C_6D_6)	144.9 i 129.4 o 127.0 m 124.8 p (C_7D_8 ; -50°C)	-0.5 [n.b.] -0.8 [n.b.]	97.3 [n.b.] 111.7 46.7 24.0	75.0 23.0 19.9	8.6 10.2	216.5 210.3 209.3 (CO)	n.b.	n.b.	-
$(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-5b}'$ (ca. 5% im Gemisch)	51.7 (C_6D_6)	n.b.	1.4 -1.8	98.8 [n.b.] 114.8 n.b.	75.6 63.9 n.b.	8.9 10.2	n.b.	n.b.	n.b.	-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co-}\eta^4\text{-4b}$	19.6 (C_6D_6)	32.7 (C_7D_8)	3.4 [45.0] -1.3 [60.0]	69.7 [n.b.] 147.8 111.2 26.4	n.b. 24.3 17.2	n.b. 12.0	79.4 (C_5H_5)	-390	8.5	-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co-}\eta^4\text{-4b}'$	50.6 (C_6D_6)	28.3 (C_7D_8)	-1.1 [51.3] -0.6 [55.0]	88.6 [79.3] 101.6 37.2 24.5	64.0 22.6 17.4	9.2 9.1	80.5 (C_5H_5)	-288	14.1	-1300 (^{59}Co)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co-}\eta^4\text{-4b}''^{\text{k}}$	50.6 (C_6D_6)		1.6 ^{l)} 1.3				80.8 (C_5H_5)		11.0	
$(\text{Ni-}\eta^3\eta^4\text{-4bb}')_2$	26.4 (C_6D_6)	30.4 (C_7D_8)	0.1 [48.8] -0.1 [57.4]	73.4 [n.b.] 98.6 64.0 24.4	75.0 24.4 19.1	5.9 10.2	-	-325	-1.1	-
$(\text{OC})_3\text{Ru-}\eta^4\text{-4b}$	17.5 (C_6D_6)	33.4 (C_7D_8 ; -50°C)	4.2 [n.b.] -4.4 [n.b.]	72.3 144.0 115.5 27.8	99.9 23.5 18.6	2.8 12.3	201.7 200.1 199.9 (CO)	n.b.	28.2	-
$(\text{OC})_3\text{Ru-}\eta^4\text{-4b}'$	49.6 (C_6D_6)	27.7 (C_7D_8 ; -50°C)	-0.5 [n.b.] -2.2 [n.b.]	99.6 [74.3] 116.8 40.4 24.5	69.3 22.8 20.9	7.9 10.6	202.9 196.1 195.7 (CO)	n.b.	15.8	-
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh-}\eta^4\text{-4b}$	18.6 (C_7D_8)	34.9 (C_7D_8)	4.6 [42.5] -1.2 [58.5]	68.5 ^{a)} [n.b.] 146.3 112.7 26.7	n.b. 24.2 18.0	n.b. 13.4	82.2 ^{b)} (C_5H_5)	-370	14.2 ^{c)}	-110.4 (^{103}Rh)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh-}\eta^4\text{-4b}'$		28.2 (C_7D_8)	-1.6 [52.3] -0.1 [56.1]	89.5 ^{d)} [n.b.] 101.6 ^{e)} 39.3 ^{f)} 24.4	70.9 22.0 18.6 ^{g)}	9.0 9.3	84.0 ^{b)} (C_5H_5)	-288	13.8 ^{h,i)}	-736.6 (^{103}Rh)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh-}\eta^4\text{-4b}''$	49.4 (C_7D_8)		2.2 ^{l)} 0.7				84.3 (C_5H_5)		10.7 ^{j)}	-758.0 (^{103}Rh)

a) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 14.2$ Hz. - b) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 5.5$ Hz. - c) $^2J(^{103}\text{Rh}^{29}\text{Si}) = 2.2$ Hz. - d) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 7.6$ Hz. - e) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 6.0$ Hz. - f) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 13.5$ Hz. - g) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 1.6$ Hz. - h) $J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}) = 1.1$ Hz. - i) $^2J(^{103}\text{Rh}^{29}\text{Si}) = 1.6$ Hz. - j) $^2J(^{103}\text{Rh}^{29}\text{Si}) = 1.5$ Hz. - k) Anteil < 5%. - l) Weitere ^{13}C -Resonanzen wegen Überlappung mit anderem intensivem Signal nicht eindeutig zuzuordnen.

^{29}Si -NMR-Spektren: Die ^{29}Si -Resonanzen konnten mittels der INEPT-Pulssequenz^{30c,d)} (refokussiert und mit ^1H -Entkopplung) rasch detektiert werden. Isomeren-Gemische sind gut zu charakterisieren (große $\Delta\delta^{29}\text{Si}$ -Werte, Singulets oder

bei den Rh-Komplexen Dubletts). Die Existenz der *exo*-Isomeren $(\text{OC})_3\text{Fe-}\eta^4\text{-4b}''$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co-}\eta^4\text{-4b}''$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh-}\eta^4\text{-4b}''$ läßt sich dadurch leicht nachweisen. Die Röntgenstrukturanalysen der verschiedenen π -Komplexe^{6,12,13,15)} schließen

bindende N–Si-Wechselwirkungen aus. Um so erstaunlicher ist der große Bereich der $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte für die verschiedenen Reihen der π -Komplexe mit unterschiedlichen Heteroatomen in 1-Stellung (vgl. die Übersicht in Tab. 8).

Tab. 8. Vergleich der $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte der verschiedenen 2,5-Dihydro-1,2,5-elementsilaborole und ihrer π -Komplexe [Elementgruppe El = NCH₃ (**4a**), O⁽¹⁾, S⁽²⁾, Se⁽³⁾, PC₆H₅⁽⁴⁾]

L_nM El	–	AlCl ₃	(OC) ₃ Fe	(OC) ₃ Ru	(C ₅ H ₅)Co	(C ₅ H ₅)Rh	LNi
CH ₃ N (4a)	13.6	25.5	23.2	28.4	8.3	13.2	5.8
C ₆ H ₅ P	16.1	11.6	29.7	40.9	2.7	–	–
O	26.8	47.4	–	–	–	–	–
S	27.1	34.5	44.6	50.6	22.2	–	20.7
Se	24.2	28.8	42.2	49.3	18.3	–	17.4

Die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte werden vom Heteroelement in 1-Stellung bestimmt, die Änderung der $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte ist hauptsächlich vom Metallfragment (L_nM) abhängig. Für einen zunehmend entschirmenden Einfluß ergibt sich die Reihenfolge LNi < (C₅H₅)Co < (C₅H₅)Rh < (OC)₃Fe < (OC)₃Ru. Auf die ²⁹Si-Abschirmung wirkt sich die Art der Bindung des Metalls an das Heteroelement in 1-Stellung aus. Die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte der *exo*-**4b'**- und *exo*-**4b''**- η^4 -Komplexe sind gegenüber **4b** kaum verschoben, d. h. die π -Komplexierung an der C³=C⁴-Bindung beeinflusst die ²⁹Si-Abschirmung nur wenig (vgl. auch Lit.⁽¹¹⁾). Bekanntlich nimmt die magnetische Abschirmung des ²⁹Si-Kerns ab, wenn das benachbarte Element als σ -Donor fungiert; vgl. $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte der AlCl₃-Komplexe der C₂SiEIB-Ringe mit Element = N^(1,5), O⁽¹⁾, S⁽²⁾, Se⁽³⁾. Bei den (OC)₃Fe- und (OC)₃Ru- η^4 -**4a, b**-Komplexen wird dieser ²⁹Si-Abschirmungsverlust gegenüber dem freien Liganden fast erreicht (M = Fe) oder sogar übertroffen (M = Ru). Noch stärker entschirmt sind die ²⁹Si-Kerne in den L_nM - η^4 -C₂SiEIB-Komplexen [L_nM = (OC)₃Fe, (OC)₃Ru; El = S, Se, P].

Bei den AlCl₃-Komplexen treten große Differenzen $\Delta^{29}\text{Si}$ gegenüber den freien Liganden nur dann auf, wenn dem Silicium-Atom stark elektronegative Atome benachbart sind (z. B. **4a**-AlCl₃; $\Delta^{29}\text{Si}$ = 11.9; El = O: $\Delta^{29}\text{Si}$ = 20.6), während bei weniger elektronegativen Atomen am Silicium mit gegenläufigen Effekten gerechnet werden muß (El = S: $\Delta^{29}\text{Si}$ = 7.4; El = Se: $\Delta^{29}\text{Si}$ = 4.6). Umgekehrt findet man bei der π -Komplexierung mit L_nM = (OC)₃Fe, (OC)₃Ru große $\Delta^{29}\text{Si}$ -Werte für weniger elektronegative Gruppen El (vgl. Tab. 8 für El = S, Se).

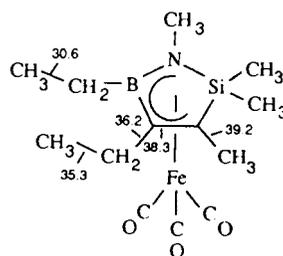
⁵⁹Co- und ¹⁰³Rh-Resonanzen: Die breiten ⁵⁹Co-NMR-Signale der verschiedenen Komplexe (C₅H₅)Co- η^4 -**4a** ($h_{1,2}$ ca. 12–25 kHz) liegen um -1200 ± 150 ppm im typischen Bereich für (C₅H₅)Co-Alkadien- η^4 -Komplexe^(34,35). Für das 1:9-Isomerengemisch aus (C₅H₅)Co- η^4 -**4b** und **4b'** findet man nur eine breite $\delta^{59}\text{Co}$ -Resonanz bei -1300 ± 50 ppm, ähnlich wie beim 1-Selena-Derivat ($\delta^{59}\text{Co}$ = -1040 ± 50). Die Messungen der ¹⁰³Rh-NMR-Spektren lassen sich mittels 2D-⁽³⁶⁾, 1D-¹H{¹⁰³Rh}-⁽³⁷⁾, INEPT-Experimenten⁽³⁰⁾ oder direkt [¹⁰³Rh{¹H}-^(38,39)] durchführen. Die drei isomeren (C₅H₅)Rh- η^4 -**4b**, **4b'** und **4b''**-Verbindungen (ca. 10% in

C₆D₆, 10-mm-Probenrohr, B₀ = 9.4 T, 12.64 MHz) ließen sich mittels direkter Messung bereits nach 0.5 h anhand ihrer ¹⁰³Rh-Resonanzen detektieren, ohne daß der abzusuchende Bereich genau definiert werden mußte. Bekannte $\delta^{103}\text{Rh}$ -Werte sind mit INEPT⁽³⁰⁾ schon nach ca. 5 min zugänglich. Mit einem 1D-¹H{¹⁰³Rh}-Experiment⁽³⁷⁾ konnte (C₅H₅)Rh- η^4 -**4a** gemessen werden.

Die $\delta^{103}\text{Rh}$ -Werte zeigen im Gegensatz zu den $\delta^{59}\text{Co}$ -Werten deutliche Unterschiede bei Bindung am π -Heterodien- bzw. am π -Alkadien-System, wie aus einem Vergleich mit den $\delta^{103}\text{Rh}$ -Werten anderer (C₅H₅)Rh-Alkadien-Komplexe⁽³⁴⁾, sowie aus der Gegenüberstellung der isomeren (C₅H₅)Rh- η^4 -**4b**, **4b'** und **4b''** hervorgeht. Der ¹⁰³Rh-Kern am C=C–B–N-System ist um 600 ppm weniger abgeschirmt als am C=C–C=C-System. Beim Rh(I)-Komplex (acac)Rh- η^4 -**4a** scheint sich dieser Trend noch zu verstärken, da dessen ¹⁰³Rh-Resonanz gegenüber (acac)Rh-Alkadien- η^4 -Komplexen⁽³⁸⁾ um ca. 1000 ppm zu höheren Frequenzen verschoben ist. Die $\delta^{103}\text{Rh}$ -Werte für die *exo*-isomeren (C₅H₅)Rh- η^4 -**4b'** und **4b''** (–736.6; –758.0) ähneln dem $\delta^{103}\text{Rh}$ -Wert des entsprechenden 1-Oxa-Derivates ($\delta^{103}\text{Rh}$ = 804.0)⁽¹¹⁾.

Kopplungskonstanten

ⁿJ(¹³CX) (X = ¹¹B, ¹³C, ²⁹Si, ⁵⁷Fe, ¹⁰³Rh): Die Kopplungskonstanten ¹J(¹³C¹³C) in Alkadienen ändern sich bekanntlich^(28,40) bei der π -Komplexierung. So sind auch ¹J(¹³C⁴-¹¹B) (47 ± 5 Hz) und ¹J(¹³C³-¹³C⁴) von (OC)₃Fe- η^4 -**4a** beträchtlich kleiner als im freien **4a** (63.0 Hz). Auch ¹J(¹³C⁴-¹¹B) bei (OC)₃Fe- η^4 -**7a** ist trotz verkürzten Bindungsabstands r_{C-B} kleiner als bei **7c** (70 Hz) [¹J(¹⁵N¹¹B) siehe unten]. Dies kann auf die leichtere Polarisierbarkeit des Bor-Atoms im Vergleich zum Kohlenstoff-Atom zurückzuführen sein.



Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ [Hz] in (OC)₃Fe- η^4 -**4a**

Die Kopplungskonstanten ¹J(²⁹Si¹³C_{Me}) in den LM- η^4 -**4a**- bzw. **7a**- und LM- η^4 -**4b**-Komplexen unterscheiden sich bis zu 16 Hz. Der größere Wert für ¹J(²⁹Si¹³C_{Me}) muß der metallnahen Si-Methyl-Gruppe (*endo*) zugeordnet werden. Bestätigt wird diese Aussage durch die Röntgenstrukturanalyse⁽⁶⁾ von (C₅H₅)Co- η^4 -**7a**. Die großen Unterschiede in den ¹J(²⁹Si¹³C_{Me})-Werten passen zu der verzerrt tetraedrischen Umgebung des Silicium-Atoms. Für die LM- η^4 -**4b'**-Komplexe sind die Unterschiede mit ca. 3–4 Hz für die ¹J(²⁹Si¹³C_{Me})-Werte erwartungsgemäß geringer. Die ¹J(²⁹Si¹³C³)-Werte sind in den π -Komplexen unverändert

oder um ca. 2–3 Hz größer als in den freien Liganden. Eine Beziehung zu Änderungen des Si–C³-Abstandes⁶⁾ läßt sich nicht feststellen.

Die Kopplungskonstanten $^1J(^{57}\text{Fe}^{13}\text{C})$ in L_nFe-Alkadien- η^4 -Komplexen sind bekanntlich klein⁴¹⁾. Der $^1J(^{57}\text{Fe}^{13}\text{C}^3)$ -Wert von 3.9 Hz in (OC)₃Fe- η^4 -**4a** liegt somit im Erwartungsbereich. Auch die $^1J(^{57}\text{Fe}^{13}\text{C}_{\text{C}=\text{O}})$ -Werte stimmen mit Daten für bekannte (OC)₃Fe-Alkadien- η^4 -Komplexe nahezu überein⁴¹⁾.

Die Werte für $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}^{3,4})$ liegen im bekannten Bereich für Rh- η^4 -Alkadien-Komplexe^{34a)}. Dabei gilt stets, daß in den η^4 -**4b**- und den η^4 -**4b'**-Komplexen $|^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}^3)|$ größer als $|^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}^4)|$ ist. Die Werte für $^1J(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C}_{\text{C}_5\text{H}_5})$ sind in (C₅H₅)Rh- η^4 -**4a** (5.9 Hz) und -**4b** (5.7 Hz) nur geringfügig größer als in den *exo*-Isomeren (C₅H₅)Rh- η^4 -**4b'** und -**4b''** (5.1 Hz). Eine Reihe von long-range-Kopplungen $^nJ(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C})$ ($n > 1$) mit 0.5–1.3 Hz wird zusätzlich beobachtet.

$^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})$, $^1J(^{15}\text{N}^1\text{B})$: Die Werte $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ in den LM- η^4 -**7c**- und -**7d**-Komplexen ändern sich kaum im Vergleich mit den freien Liganden. Dies gilt auch für die $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ -Werte der terminalen Kohlenwasserstoff-Gruppen in Alkadien- η^4 -Komplexen⁴²⁾. Die Art der M-N-Wechselwirkung ist somit deutlich zu unterscheiden von den Änderungen der Bindungsverhältnisse am Stickstoff-Atom bei der Dimerisierung von Aminoboranen, die wie bei den π -Komplexen formal zur Koordinationszahl = 4 für die Bor- und Stickstoff-Atome führt (Me₂B–NH₂: $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 80.0$ Hz; [Me₂B–NH₂]₂: $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 72.0$ Hz⁴³⁾).

Die Größenordnung für $^1J(^{15}\text{N}^1\text{B})$ läßt sich abschätzen, wenn die Linienbreite (verursacht durch skalare ^{15}N - ^{11}B -Wechselwirkungen) der $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzen und die Relaxationszeit des ^{11}B -Kerns bekannt sind. Bei dominanter Quadrupolrelaxation folgt diese aus der Linienbreite $h_{1/2}(^{11}\text{B})$. Der Wert $h_{1/2}(^{15}\text{N})$ wurde für (OC)₃Fe- η^4 -**7d** und **7d** aus dem ^{15}N -NMR-Spektrum unter der Annahme bestimmt, daß die Linienbreite ohne skalare ^{15}N - ^{11}B -Kopplung ca. 1 Hz beträgt.

Für die Verbreiterung $\Delta\nu_{\text{B}}$ der ^{15}N -Resonanz ergibt sich aufgrund der skalaren ^{15}N - ^{11}B -Kopplung:

$$\Delta\nu_{\text{B}} = 5 \pi / h_{1/2}(^{11}\text{B}) \cdot [^1J(^{15}\text{N}^1\text{B})]^2$$

Man erhält daraus $^1J(^{15}\text{N}^1\text{B}) \leq 11$ Hz für das freie **7d** (ähnliche Werte zwischen 10 und 12 Hz lassen sich für **7a**⁵⁾ und **7c** bestimmen) und ≥ 15 Hz für (OC)₃Fe- η^4 -**7d**. Die Größe von $|^1J(^{15}\text{N}^1\text{B})|$ nimmt somit bei der π -Komplexierung der C=C–B–N-Gruppierung trotz verlängerter B–N-Bindung zu [in den Alkadien- η^4 -Komplexen ist $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ kleiner als beim freien Alkadien]. Somit besteht nur eine formale Analogie zwischen Alkadien- und Heterodien-System. – Angemerkt sei, daß der Substituenteneinfluß auf $^1J(^{15}\text{N}^1\text{B})$ in Aminoboranen bisher kaum untersucht wurde⁴⁴⁾. Die Ergebnisse der Messung von $^1J(^{15}\text{N}^1\text{B})$ in Amin-Boran-Addukten⁴⁵⁾ sind nicht auf die vorliegende Problematik zu übertragen.

$^nJ(^{103}\text{Rh}^{29}\text{Si})$: Die Kopplungskonstanten $^2J(^{103}\text{Rh}^{29}\text{Si})$ betragen 1.2–2.3 Hz und sind aus den ^{29}Si -NMR-Spektren

leicht zu entnehmen. Besonders bei Gemischen dienen die Werte als sicheres Indiz, welches ^{29}Si -Resonanzsignal den π -Komplexen zuzuordnen ist. Die Größe von $^2J(^{103}\text{Rh}^{29}\text{Si})$, die den long-range-Kopplungen $^nJ(^{103}\text{Rh}^{13}\text{C})$ ($n > 1$) entspricht, weist auf das Fehlen bindender Rh-Si-Wechselwirkungen hin.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen sind bei striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Argon durchgeführt worden. Elementgehalte (C, H, B, Co, Cr, Fe, Ir, Mo, N, Ni, Rh, Ru): Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Geräte: DSC: DuPont 1090. – IR: Perkin-Elmer 297. – Raman^{46a)}: Coderg LRT-800. – MS^{46b)}: Finnigan MAT CH 5 (flüssige und feste Proben), CEC-103 (Gasanalysen). – ^1H -NMR^{46c)}: Bruker WP 80 und AM 200, TMS. – ^{11}B -NMR^{46c)}: Varian XL 100-15, Bruker AC 200; $\delta^{11}\text{B} = 0$ [(C₂H₅)₂O–BF₃, extern]. – ^{13}C -NMR: Bruker AC 200 (50.2 MHz) und WM 300 (75.4 MHz), TMS, extern. – ^{14}N -NMR: Bruker WP 200 (14.5 MHz), CH₃NO₂ rein, extern. – ^{15}N -NMR (20.3 MHz): Bruker AC 200 (INEPT³⁰⁾), CH₃NO₂ rein, extern. – ^{17}O -NMR (mit ^{17}O -angereicherten Verbindungen)^{46c)}: Bruker WH 400 (50.8 MHz), H₂O, extern. – ^{29}Si -NMR (INEPT³⁰⁾): Bruker WP 200, AC 200 (39.8 MHz), AC 300 (59.6 MHz), TMS, extern. – ^{59}Co -NMR (47.2 MHz): Bruker WP 200; Co(CN)₆³⁻, $\Xi_{59\text{Co}} = 23.727118$ MHz. – ^{103}Rh -NMR (aus $^1\text{H}\{^{103}\text{Rh}\}$ -Experimenten): Modifiziertes Gerät Jeol FX 90 Q; Bruker AM 400 [INEPT³⁰⁾] und direkt (spektrales Fenster 40 kHz = 3200 ppm, Pulswinkel ca. 25°, Acquisitionszeit 0.6 s); $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$, $\Xi_{103\text{Rh}} = 3.16$ MHz. – Belichtungsapparatur⁴⁷⁾: Hg-Mittel-Hochdrucklampe HPK 125 WIL, Philips. – HPLC⁴⁸⁾: Kipp + Zonen LC 771, S = 150 mm, Innendurchmesser 4.5 mm; Kieselgel (Nucleosil-100-3) mit C₇-KW als mobile Phase; RI-Detektion.

Edukte: Na-**3a**, **4a–4f, h, j**, **5a, b**, (OC)₃Cr- η^6 -**5a**, **7c, d**¹⁾, (CH₃CN)₃Cr(CO)₃¹¹⁾, (CH₃CN)₃Mo(CO)₃⁴⁹⁾, C₅H₅Co(C₂H₄)₂⁵⁰⁾, C₁₂H₁₈Ni⁵¹⁾, [(C₂H₄)RhCl]₂⁵²⁾, [(C₂H₄)IrCl]₂⁵³⁾ und C₃H₇O₂Rh(C₂H₄)₂⁵⁴⁾ stellte man nach Literaturangaben her. – Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉, Ru₃(CO)₁₂, C₅H₅Rh(C₂H₄)₂⁵⁵⁾ und Fe(CO)₃C₄H₆ (Ventron) wurden bezogen. – Sämtliche Lösungsmittel (Pentan, Hexan, Heptan, Toluol, Mesitylen, Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan) und Flüssigkeiten machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon als Schutzgas auf.

Ligand-Übergangsmetall- η^4 -Komplexe mit 3-Methylgruppe Komplexverbindungen des Chroms und Molybdäns

Tetracarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)chrom [(OC)₄Cr- η^4 -**4a**]: Beim Erhitzen (1 h) der orangeroten Suspension von 2.8 g (10.8 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ und 2.8 g (14.3 mmol) **4a** in 80 ml Dioxan auf 60–70 °C erhält man ein gelbbraunes Gemisch, aus dem nach Abfiltrieren von 0.3 g braunschwarzem Niederschlag (elementares Chrom?) alle leichtflüchtigen Verbindungen bei 14 bzw. 0.001 Torr entfernt werden. Die Sublimation (50–60 °C/0.001 Torr) liefert 2.0 g (52%) orangegelbes, wachsartiges (OC)₄Cr- η^4 -**4a**. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2010$ cm⁻¹, 1945, 1920, 1910 (CO). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

C₁₄H₂₂BCrNO₄Si (359.2)

Ber. C 46.83 H 6.18 B 3.01 Cr 14.48 N 3.90 Si 7.82

Gef. C 46.73 H 6.21 B 3.15 Cr 14.41 N 3.90 Si 7.72

Tetracarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)molybdän [(OC)₄Mo- η^4 -**4a**]: 1.94 g (6.4 mmol) (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ und 1.64 g (8.4 mmol) **4a** erhitzt man in 100 ml

Dioxan 2 h auf 80 °C. Von wenig schwarzem Ungelöstem wird abfiltriert, bei 12 Torr eingengt und der Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen. Man filtriert von 1.04 g beigefarbener Festsubstanz ab und erhält nach Einengen des Filtrats beim Abkühlen (–78 °C) 0.90 g (34%) orangefarbenes $(OC)_3Mo-\eta^4-4a$, das sich bei Temp. > –20 °C langsam zersetzt. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2025\text{ cm}^{-1}$, 1985, 1950, 1935, 1910 (CO). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$C_{14}H_{22}BMoNO_4Si$ (403.2)

Ber. C 41.72 H 5.51 B 2.68 Mo 23.79 N 3.47 Si 6.97

Gef. C 41.90 H 5.62 B 2.71 Mo 23.52 N 3.57 Si 7.08

Komplexverbindungen des Eisens

Tricarbonyl(η^4 -endo/exo-2,4,5-triethyl-2,5-dihydro-1,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)eisen [*endo/exo*-($OC)_3Fe-\eta^4-4c$]: Beim Belichten eines Gemischs von 1.97 g (9.4 mmol) **4c** und 2.06 g (10.5 mmol) $Fe(CO)_5$ in 70 ml THF spalten sich bei 20 °C in 7 h 337 ml (80%) CO ab. Aus der dunkelroten Lösung entfernt man das THF (12 Torr) und erhält beim Sublimieren (50–65 °C/0.001 Torr) 2.48 g (75%) rotes Isomergemisch von $(OC)_3Fe-\eta^4-4c$ [GC/MS: 33.8% *endo*-Et², 66.2% *exo*-Et²; vgl. Tab. 5] mit Schmp. 166 °C. – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 2020\text{ cm}^{-1}$, 1950, 1920 (CO). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$C_{14}H_{24}BFeNO_3Si$ (349.1)

Ber. C 48.16 H 6.92 B 3.09 Fe 15.99 N 4.01 Si 8.04

Gef. C 48.29 H 6.96 B 3.11 Fe 15.87 N 3.76 Si 8.26

Tricarbonyl(η^4 -3,4,5-triethyl-2,5-dihydro-1,2,2-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)eisen [$(OC)_3Fe-\eta^4-4e$]: Beim Belichten von 0.52 g (2.48 mmol) **4e** und 0.68 g (3.47 mmol) $Fe(CO)_5$ in 70 ml THF entweichen in 4 h 92.3 ml (83%) CO. Aus der rotbraunen Lösung entfernt man THF bei 12 Torr und erhält beim Sublimieren bei 55–70 °C/0.001 Torr 0.65 g (75%) rotbraunes $(OC)_3Fe-\eta^4-4e$ mit Schmp. 195 °C. – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 2020\text{ cm}^{-1}$, 1955, 1925 (CO). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$C_{14}H_{24}BFeNO_3Si$ (349.1)

Ber. C 48.16 H 6.92 B 3.09 Fe 15.99 N 4.01 Si 8.04

Gef. C 48.15 H 6.96 B 3.03 Fe 16.00 N 3.88 Si 8.12

Tricarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-1,2,2-trimethyl-3-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol)eisen [$(OC)_3Fe-\eta^4-4f$]: 1.98 g (7.7 mmol) **4f** und 1.68 g (8.6 mmol) $Fe(CO)_5$ in 70 ml THF spalten beim Belichten in 6 h 256 ml (75%) CO ab. Aus der dunkelroten Lösung werden nach Entfernen des THF 1.85 g (61%) $(OC)_3Fe-\eta^4-4f$ (Schmp. 70 °C) bei 90–120 °C/0.001 Torr sublimiert. – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 2030\text{ cm}^{-1}$, 1960, 1925 (CO), 1590 (C_6H_5). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$C_{18}H_{24}BFeNO_3Si$ (397.1)

Ber. C 54.44 H 6.09 B 2.72 Fe 14.06 N 3.52 Si 7.07

Gef. C 54.58 H 5.95 B 2.79 Fe 14.21 N 3.50 Si 6.94

Tricarbonyl[η^4 -5-(dimethylamino)-4-ethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol]eisen [$(OC)_3Fe-\eta^4-4j$]: 1.18 g (5.6 mmol) **4j** und 0.87 g (4.4 mmol) $Fe(CO)_5$ entwickeln beim 4stdg. Belichten in 150 ml THF zunächst zügig, dann deutlich langsamer 197 ml (100%) CO. Die gelbe Lösung wird dunkelrot. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr sublimieren bei 30–50 °C/0.001 Torr 1.10 g (71%) dunkelrotes, wachsartiges $(OC)_3Fe-\eta^4-4j$ mit Schmp. 143 °C (nach Kristallisation aus Pentan). – IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2020\text{ cm}^{-1}$, 1950, 1920 (CO). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$C_{13}H_{23}BFeN_2O_3Si$ (350.1)

Ber. C 44.59 H 6.62 B 3.08 Fe 15.95 N 8.00 Si 8.02

Gef. C 44.72 H 6.38 B 3.25 Fe 16.15 N 8.05 Si 8.14

Tricarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol)eisen [$(OC)_3Fe-\eta^4-5a$]: 0.70 g (1.92 mmol) $Fe_2(CO)_9$ und 1.16 g (4.51 mmol) **5a** in 30 ml Mesitylen erhitzt man 15 h unter Rückfluß. Ab ca. 120 °C werden 111 ml (86%) CO frei. Nach Filtrieren (von wenig Eisen) engt man bei 0.001 Torr (Badtemp. ≤ 60 °C) ein, nimmt den hochviskosen Rückstand in wenig Pentan auf und kristallisiert bei ca. –50 °C aus: 0.54 g (35%) dunkelrotes, 99.6proz. (GC, *n*-Heptan) $(OC)_3Fe-\eta^4-5a$ mit Schmp. 66 °C. – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 2020\text{ cm}^{-1}$, 1960, 1940 (CO). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$C_{18}H_{24}BFeNO_3Si$ (397.2)

Ber. C 54.43 H 6.34 B 2.72 Fe 14.05 N 3.52 Si 7.07

Gef. C 54.38 H 6.18 B 2.54 Fe 14.40 N 3.63 Si 7.02

Tricarbonyl(η^4 -exo/endo-2,4,5-triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)eisen [*exo/endo*-($OC)_3Fe-\eta^4-7c$]

a) *Photochemisch*: Beim 6stdg. Belichten von 0.83 g (4.2 mmol) **7c** und 0.98 g (5.0 mmol) $Fe(CO)_5$ in 70 ml THF spalten sich bei Raumtemp. 153 ml (81%) CO ab. Man entfernt das Lösungsmittel bei 12 Torr und destilliert 1.11 g (79%) dunkelrotes Gemisch von $(OC)_3Fe-\eta^4-7c$ [GC (Heptan): 38.1% *endo*-Et², 61.9% *exo*-Et²] mit Sdp. 58 °C/0.001 Torr ab. – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 3395\text{ cm}^{-1}$ (NH), 2020, 1955 und 1945 (sh), 1925 (CO). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$C_{13}H_{22}BFeNO_3Si$ (335.1)

Ber. C 46.59 H 6.61 B 3.22 Fe 16.66 N 4.17 Si 8.38

Gef. C 46.56 H 6.65 B 3.26 Fe 16.70 N 4.04 Si 8.49

b) *Thermisch*: Die Lösung von 0.94 g (4.8 mmol) **7c** und 0.86 g (2.4 mmol) $Fe_2(CO)_9$ in 20 ml Mesitylen entwickelt bei 150–160 °C in ca. 6 h 161 ml (7.28 mmol) CO. Nach Filtrieren (wenig elementares Eisen) engt man bei 0.001 Torr ein und erhält 0.87 g (55%) dunkelrotes Gemisch von $(OC)_3Fe-\eta^4-7c$ (GC: 31.5% *endo*-Et², 68.5% *exo*-Et²) mit Sdp. 63–67 °C/0.001 Torr. – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

Tricarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-exo/endo-2-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol)eisen [*exo/endo*-($OC)_3Fe-\eta^4-7d$] (*photochemisch*): 0.94 g (3.86 mmol) **7d** und 0.77 g (3.93 mmol) $Fe(CO)_5$ in 70 ml THF entwickeln beim Belichten bei Raumtemp. in 4 h 121.4 ml (71%) CO. Man entfernt THF bei 14 Torr von der dunkelroten Lösung, verdünnt den Rückstand mit wenig Pentan und filtriert von Schwebstoffen ab. Langsames Abkühlen auf –78 °C liefert 0.38 g (26%) Gemisch von $(OC)_3Fe-\eta^4-7d$ (GC: 7.6% *endo*-Ph², 92.4% *exo*-Ph²) mit Erweichungspunkt von ca. 75 °C. Nach Einengen der Mutterlauge erhält man 0.45 g (30%) Gemisch von $(OC)_3Fe-\eta^4-7d$ (GC: 90.5% *endo*-Ph², 9.5% *exo*-Ph²) mit Sdp. 100–105 °C/0.001 Torr. – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

Thermische Isomerisierung: Die Lösung von $(OC)_3Fe-\eta^4-7d$ (GC: 90.5% *endo*-Ph², 9.5% *exo*-Ph²) wird 5 h in Mesitylen auf 150 °C erhitzt. Es bildet sich ein Gemisch von 68.4% $(OC)_3Fe-\eta^4-7d$ -*endo*-Ph² und 31.6% $(OC)_3Fe-\eta^4-7d$ -*exo*-Ph² (GC).

Tricarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-exo-2-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol)eisen [*exo*-($OC)_3Fe-\eta^4-7d$] (*thermisch*): 1.10 g (4.52 mmol) **7d** und 0.81 g (2.22 mmol) $Fe_2(CO)_9$ in 15 ml Mesitylen erhitzt man 10 h auf ca. 150 °C. 194 ml CO werden freigesetzt. Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen engt man bei 0.001 Torr ein, nimmt den hochviskosen Rückstand in Pentan auf und läßt langsam auf –80 °C abkühlen. Man erhält 1.54 g (91%) orangefarbenes $(OC)_3Fe-\eta^4-7d$ (*exo*-Ph²) mit Schmp. 79 °C. – IR (He-

xan): $\tilde{\nu} = 3410 \text{ cm}^{-1}$ (NH); 2040, 1975, 1935 (CO). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{BFeNO}_3\text{Si}$ (383.1)

Ber. C 53.29 H 5.78 B 2.82 Fe 14.57 N 3.65 Si 7.33

Gef. C 53.80 H 5.88 B 2.71 Fe 14.35 N 3.54 Si 7.25

Komplexverbindungen des Cobalts

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol)cobalt ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**5a**): 597 mg (3.3 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und 1.9 g (7.4 mmol) **5a** in 5 ml Toluol entwickeln bei 50–60°C in 40 min 125 Nml (84%) C_2H_4 (MS). Die dunkelbraune Lösung wird dunkelgrün. Man filtriert von wenig ungelösten Verbindungen ab, engt bei 12 Torr ein und destilliert überschüssiges **5a** mit Sdp. 50°C/0.001 Torr ab. Es verbleiben 1.1 g (87%) reines, dunkelgrünes, leicht viskoses $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**5a**. – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{BCoNSi}$ (381.3)

Ber. C 63.00 H 7.66 B 2.83 Co 15.45 N 3.67 Si 7.37

Gef. C 63.21 H 7.79 B 2.70 Co 15.60 N 3.81 Si 7.01

[η^5 -(Cyclopentadienyl)cobalt]- μ -(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol-1-yl- η^6 -benzol)-chrom] [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**5a**- η^6 -Cr(CO) $_3$]: 1.18 g (3.0 mmol) **5a**- η^6 -Cr(CO) $_3$ und 0.61 g (3.4 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 20 ml Heptan entwickeln in 5 h bei 60°C 106.5 Nml (79%) C_2H_4 (MS). Die rotbraune Lösung wird gelbgrün. Man filtriert von wenig Feststoff ab, engt bei 14 Torr auf ca. die Hälfte ein und erhält nach Umkristallisieren des Niederschlags aus heißem Heptan 1.04 g (67%) dunkelgrünes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**5a**- η^6 -Cr(CO) $_3$ mit Schmp. 122°C. – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 1965 \text{ cm}^{-1}$, 1955, 1880, 1865 (CO). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5. – Röntgenstrukturanalyse vgl. Lit.⁶.

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{BCoCrNO}_3\text{Si}$ (517.3)

Ber. C 53.41 H 5.64 B 2.09 Co 11.39 Cr 10.05 N 2.71 Si 5.43

Gef. C 53.36 H 5.62 B 2.16 Co 11.32 Cr 10.04 N 2.77 Si 5.58

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -5-ethoxy-4-ethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)cobalt ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**4h**): Beim Erwärmen der Lösung von 602.1 mg (3.34 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und 822.2 mg (3.89 mmol) **4h** in 8 ml Toluol auf 50–60°C entwickeln sich in 2 h 127 ml (85%) C_2H_4 . Nach Filtrieren und Einengen der dunkelgrünen Lösung bei 12 bzw. 0.001 Torr erhält man 0.90 g (80%) dickflüssiges, dunkelgrünes, extrem luftempfindliches $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**4h**. – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{BCoNOSi}$ (335.2) Ber. C 53.76 H 8.11 Co 17.57

Gef. C 53.85 H 8.04 Co 17.64

(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -5-(dimethylamino)-4-ethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)cobalt ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**4j**): Die rotbraune Lösung von 0.73 g (3.5 mmol) **4j** und 0.59 g (3.3 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 15 ml Toluol entwickelt bei 50–80°C in 2.5 h 100.1 ml (68%) C_2H_4 . Nach Abfiltrieren der dunkelgrünen Lösung von wenig Schwebstoffen engt man bei 12 Torr ein und erhält beim Sublimieren (50–60°C/0.001 Torr) 0.92 g (84%) dunkelgrünes, wachsartiges $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**4j**. – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{BCoN}_2\text{Si}$ (334.2)

Ber. C 53.90 H 8.44 B 3.23 Co 17.63 N 8.38 Si 8.40

Gef. C 53.96 H 8.34 B 3.24 Co 17.53 N 8.40 Si 8.36

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -exo/endo-2,4,5-triethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)cobalt (exo/endo- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**7c**): 0.86 g (4.4 mmol) **7c** und 0.78 g (4.3 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 15 ml Toluol entwickeln bei 55–75°C nach 4 h 139 ml (72%) C_2H_4 . Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen engt man bei 20°C/0.001 Torr ein und erhält nach Destillation 1.09 g (79%) öliges Gemisch von

exo/endo- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**7c** [GC (%): 29.1 endo-Et 2 ; 70.9 exo-Et 2] mit Sdp. 82–85°C/0.001 Torr. – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$, 3370 (NH). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{BCoNSi}$ (319.2)

Ber. C 56.44 H 8.52 B 3.38 Co 18.46 N 4.38 Si 8.79

Gef. C 56.36 H 8.61 B 3.30 Co 18.69 N 4.31 Si 8.71

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,3-dimethyl-exo-2-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol)cobalt (exo- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**7d**): Beim Erwärmen des rotbraunen Gemischs aus 0.58 g (2.39 mmol) **7d** und 0.43 g (2.39 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 15 ml Toluol auf 60–85°C werden in 40 min 66 ml (62%) C_2H_4 (MS) frei. Man erhält eine dunkelgrüne Lösung, die bei 0.001 Torr eingengt wird. Man nimmt in Heptan auf und gewinnt nach langsamem Abkühlen auf –78°C dunkelgrünes, kristallines exo- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}-\eta^4$ -**7d** mit Schmp. 112°C. – IR (THF): $\tilde{\nu} = 3330 \text{ cm}^{-1}$ (NH). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5. – Röntgenstrukturanalyse vgl. Lit.⁶.

$\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{BCoNSi}$ (367.3)

Ber. C 62.13 H 7.41 B 2.94 Co 16.04 N 3.81 Si 7.64

Gef. C 62.50 H 7.36 B 2.90 Co 16.08 N 3.90 Si 7.23

Komplexverbindung des Nickels

Bis(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)nickel [$\text{Ni}(\eta^4$ -**4a**) $_2$]: Herstellung und Röntgenstrukturanalyse vgl. Lit.⁷. – MS- und NMR-Daten s. Tab. 1, 3 und 5.

Komplexverbindung des Rutheniums

Tricarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)ruthenium [(OC) $_3$ Ru- η^4 -**4a**]: 0.82 g (1.28 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 0.86 g (4.41 mmol) **4a** in 15 ml Mesitylen entwickeln bei 150–160°C in 5.5 h 56.7 ml (66%) CO. Nach Abfiltrieren von 0.16 g $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Schmp.) engt man bei 0.001 Torr ein und sublimiert bei 30–50°C/0.001 Torr 0.70 g (59%) gelbes (OC) $_3$ Ru- η^4 -**4a** mit Schmp. 174°C. – IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 2040 \text{ cm}^{-1}$, 1990 mit Schulter bei 1950, 1930 (CO). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{BNO}_3\text{RuSi}$ (380.3)

Ber. C 41.05 H 5.84 B 2.84 N 3.68 Ru 26.58 Si 7.39

Gef. C 40.97 H 5.74 B 2.85 N 3.68 Ru 26.48 Si 7.22

Komplexverbindungen des Rhodiums

Bis[μ -(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol-1-yl)]bis(ethen)dirhodium [($\text{C}_2\text{H}_4\text{Rh}-\eta^1\eta^4$ -**3a**) $_2$]: Beim Zutropfen einer Lösung von 4.13 g (20.3 mmol) Na-**3a** in 25 ml Diethylether zur Lösung von 4.01 g (10.3 mmol) [(C_2H_4) $_2$ RhCl] $_2$ in 25 ml Ether werden in 40 min 330 ml C_2H_4 frei. Man vervollständigt die Gasabspaltung (450 ml C_2H_4) durch Erhitzen unter Rückfluß (30 min). Nach Abfiltrieren von 1.3 g verunreinigtem NaCl und teilweisem Einengen kristallisiert das Produkt bei –40 bis –80°C aus. Die Kristalle wäscht man mit kaltem Ether und erhält 1.74 g (27%) dunkelrotes ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Rh}-\eta^1\eta^4$ -**3a**) $_2$ mit Schmp. 158°C (ab ca. 140°C Schwarzfärbung). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5. – Röntgenstrukturanalyse vgl. Lit.⁶.

$\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{N}_2\text{Rh}_2\text{Si}_2$ (622.2)

Ber. C 42.46 H 7.46 B 3.47 N 4.50 Rh 33.08 Si 9.03

Gef. C 42.50 H 7.40 B 3.74 N 4.58 Rh 33.80 Si 9.06

Nach weiterem Einengen der verunreinigten Mutterlaugen und Abkühlen bis –78°C isoliert man 1.59 g dunkelbraune Kristalle mit Schmp. 139–140°C. – ^1H -NMR-Daten vgl. Tab. 3.

Di- μ -chlorobis(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)dirhodium [(ClRh- η^4 -**4a**) $_2$]: Beim Erwärmen von 0.74 g (1.90 mmol) [(C_2H_4) $_2$ RhCl] $_2$ und 0.93 g (4.76 mmol) **4a** in

15 ml Toluol auf ca. 50°C werden in 50 min 129 ml (76%) C_2H_4 freigesetzt. Die dunkelrote Lösung wird filtriert und bei 0.001 Torr eingengt. Es wird in wenig Pentan aufgenommen. Nach Abkühlen auf ca. -80°C kristallisieren 1.01 g (79.5%) orangerotes $(ClRh-\eta^4-4a)_2$ mit Schmp. 112°C. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$C_{20}H_{44}B_2Cl_2N_2Rh_2Si_2$ (667.1)

Ber. C 36.01 H 6.65 B 3.24 N 4.20 Rh 30.85 Si 8.42

Gef. C 36.21 H 6.61 B 3.30 N 4.24 Rh 30.97 Si 8.26

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)rhodium ($C_5H_5Rh-\eta^4-4a$): Die gelbe Lösung von 0.66 g (2.95 mmol) $C_5H_5Rh(C_2H_4)_2$ und 0.84 g (4.33 mmol) **4a** in 10 ml Toluol wird zum Sieden erhitzt. In 12 h spalten sich 114 ml (86%) C_2H_4 ab. Nach Filtrieren der dunkelroten Lösung engt man bei 12 Torr ein und erhält nach Sublimation (40–50°C/0.001 Torr) 0.85 g (79%) dunkelrotes, wachsartiges $C_5H_5Rh-\eta^4-4a$. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$C_{15}H_{27}BNRhSi$ (363.2)

Ber. C 49.61 H 7.49 B 2.97 N 3.85 Rh 28.33 Si 7.74

Gef. C 49.54 H 7.45 B 2.90 N 3.74 Rh 28.20 Si 7.95

(Acetylacetonato)(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)rhodium ($C_5H_7O_2Rh-\eta^4-4a$): Die gelbe Lösung von 0.52 g (2.01 mmol) $C_5H_7O_2Rh(C_2H_4)_2$ und 0.57 (2.92 mmol) **4a** in 10 ml Toluol entwickelt beim Erhitzen unter Rückfluß in 2.5 h 77 ml (86%) C_2H_4 . Man erhält eine dunkelrote Lösung, aus der nach Entfernen des Toluols (12 Torr) 0.72 g (90%) orangefelbes $C_5H_7O_2Rh-\eta^4-4a$ mit Schmp. 92°C durch Sublimation (60–80°C/0.001 Torr) gewonnen werden. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$C_{15}H_{29}BNO_2RhSi$ (397.2)

Ber. C 45.37 H 7.35 B 2.72 N 3.52 Rh 25.91 Si 7.07

Gef. C 45.50 H 7.26 B 2.63 N 3.16 Rh 25.13 Si 7.15

Komplexverbindung des Iridiums

(η^4 -4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)(η^2 -ethen)iridium-chlorid [$C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$]: Man erwärmt die Lösung von 0.57 g (1.0 mmol) [$(C_2H_4)_2IrCl_2$] und 0.5 g (2.56 mmol) **4a** in 10 ml Toluol auf 60–100°C und erhält 11 ml C_2H_4 . Nach Entfernen des Toluols bei 0.001 Torr wird der Rückstand in 3 ml $(C_2H_5)_2O$ aufgenommen. Nach Filtrieren erhält man beim Abkühlen auf -50°C Kristalle, die mit kaltem Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet werden: 0.39 g (42%) dunkelrotes $C_2H_4(Cl)Ir-\eta^4-4a$ mit Schmp. 112°C. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 3 und 5. — Röntgenstrukturanalyse vgl. Lit.⁶⁾

$C_{12}H_{26}BClIrNSi$ (450.9) Ber. C 32.65 H 6.15 Cl 7.60 Ir 41.05

Gef. C 31.96 H 5.81 Cl 7.87 Ir 42.63

Ligand-Übergangsmetall- η^4 -Komplexe mit 3-Isopropenyl-Gruppe

Komplexverbindungen des Eisens

Tricarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-1,2,2-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)eisen-Isomere [(OC)₃Fe- η^4 -**4b**, **4b'**, **4b''**]: Man erhitzt 3.86 g (10.6 mmol) $Fe_2(CO)_9$ und 5.73 g (25.9 mmol) **4b** in 50 ml Mesitylen 2 h auf 140–160°C. Dann sind 690 ml (30.8 mmol) CO freigesetzt. Man filtriert von wenig elementarem Eisen ab, engt bei 0.001 Torr ein und erhält beim Sublimieren bei 60°C/0.001 Torr 5.1 g (67%) orangerotes, wachsartiges Gemisch (HPLC; k' -Wert) aus 74% (OC)₃Fe- η^4 -**4b'** (0.49), 6% (OC)₃Fe- η^4 -**4b''** (0.81) und 20% (OC)₃Fe- η^4 -**4b** (0.94). Nach Abtrennen (präparative HPLC) des orangeroten (OC)₃Fe- η^4 -**4b** erhält man gelbes (OC)₃Fe- η^4 -**4b'**, das sich in Heptan im Tageslicht bei Raumtemp. langsam in orangerotes (OC)₃Fe- η^4 -**4b** umlagert. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2130

cm^{-1} , 1975, 1960 (CO). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 4 und 7.

$C_{15}H_{24}BFeNO_3Si$ (361.1)

Ber. C 49.90 H 6.70 B 2.99 Fe 15.45 N 3.88 Si 7.78

Gef. C 50.01 H 6.81 B 2.90 Fe 15.51 N 3.85 Si 7.70

(OC)₃Fe- η^4 -**4b**, **4b'**, **4b''** aus **4b** mit (OC)₃FeC₄H₆ durch Erhitzen: 1.39 g (7.2 mmol) (OC)₃Fe(η^4 -C₄H₆) und 1.96 g (8.9 mmol) **4b** erhitzt man in 15 ml Mesitylen 20 h auf ca. 160°C. Die braungelbe Lösung wird dunkelrot. Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen engt man bei 0.001 Torr ein und erhält beim Sublimieren bei 50–60°C/0.001 Torr 1.08 g (49%) rotes, wachsartiges Gemisch (HPLC, ²⁹Si-NMR) von 66% (OC)₃Fe- η^4 -**4b'**, 17% (OC)₃Fe- η^4 -**4b''** und 17% (OC)₃Fe- η^4 -**4b**. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 4 und 7.

Photochemische Isomerisierung von (OC)₃Fe- η^4 -**4b**, **4b'**, **4b''** in THF: Nach Belichten (7 h) einer THF-Lösung von (HPLC) 66% (OC)₃Fe- η^4 -**4b'**, 17% (OC)₃Fe- η^4 -**4b''** und 17% (OC)₃Fe- η^4 -**4b** erhält man ein Gemisch (HPLC) von 17% (OC)₃Fe- η^4 -**4b'**, 11% (OC)₃Fe- η^4 -**4b''** und 72% (OC)₃Fe- η^4 -**4b**.

(OC)₃Fe- η^4 -**4b**, **4b'**, **4b''** aus **4b** und Fe(CO)₅ in THF durch Belichten: Die Lösung von 0.88 g (4.5 mmol) Fe(CO)₅ und 1.17 g (5.3 mmol) **4b** in 120 ml THF entwickelt beim 12–13stdg. Belichten 197 ml (98%) CO. Nach Entfernen von THF (12 Torr) und überschüssigem **4b** (0.001 Torr) erhält man beim Sublimieren (50–55°C/0.001 Torr) 1.04 g (55%) rotes, wachsartiges Gemisch (HPLC) von 23% (OC)₃Fe- η^4 -**4b'**, 4% (OC)₃Fe- η^4 -**4b''** und 73% (OC)₃Fe- η^4 -**4b**.

Thermische Isomerisierung von (OC)₃Fe- η^4 -**4b**, **4b'**, **4b''** in Mesitylen: Aus einer Lösung von (HPLC) 17% (OC)₃Fe- η^4 -**4b'**, 11% (OC)₃Fe- η^4 -**4b''** und 72% (OC)₃Fe- η^4 -**4b** in Mesitylen erhält man nach 6.5 h bei ca. 160°C eine Lösung (HPLC) von 63% (OC)₃Fe- η^4 -**4b'**, 14% (OC)₃Fe- η^4 -**4b''** und 23% (OC)₃Fe- η^4 -**4b**.

Tricarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-1H-1,2,5-azasilaborol)eisen-exo-Isomere [(OC)₃Fe- η^4 -**5b'**, (OC)₃Fe- η^4 -**5b''**]: 2.24 g (6.16 mmol) $Fe_2(CO)_9$ und 3.57 g (13.2 mmol) **5b** entwickeln in 60 ml Mesitylen bei 160°C in 4 h 547 ml CO (Fe-Spiegel). Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen engt man bei 0.001 Torr ein und destilliert 1.4 g (4.9 mmol) **5b** mit Sdp. 65°C/0.001 Torr ab. Anschließend destillieren 2.59 g (50%) gelbbraunes, viskoses (OC)₃Fe- η^4 -**5b'** [¹³C-NMR: mit ca. 5% (OC)₃Fe- η^4 -**5b''**] mit Sdp. 105–115°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 4 und 7.

$C_{20}H_{26}BFeNO_3Si$ (423.2)

Ber. C 56.76 H 6.19 B 2.55 Fe 13.19 N 3.31 Si 6.64

Gef. C 56.96 H 6.27 B 2.48 Fe 13.25 N 3.21 Si 6.52

Komplexverbindungen des Rutheniums

Tricarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-1,2,2-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)ruthenium-Isomere [(OC)₃Ru- η^4 -**4b**, **4b'**, **4b''**]: Beim Erhitzen von 0.57 g (0.89 mmol) Ru₃(CO)₁₂ und 1.82 g (8.22 mmol) **4b** in 15 ml Mesitylen auf 160°C sind nach 3 h 59.2 ml (99%) CO freigesetzt. Nach Filtrieren und Einengen (0.001 Torr) lassen sich bei 55–65°C/0.001 Torr 0.80 g (74%) gelbes, wachsartiges Gemisch (HPLC; k' -Wert) aus 84% (OC)₃Ru- η^4 -**4b'** (0.24), 3% (OC)₃Ru- η^4 -**4b''** (0.49) und 13% (OC)₃Ru- η^4 -**4b** (0.63) sublimieren. — IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2040 cm^{-1} , 1980, 1945 (CO). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 4 und 7.

$C_{15}H_{24}BNO_3RuSi$ (406.3)

Ber. C 44.35 H 5.96 B 2.66 N 3.47 Ru 24.88 Si 6.92

Gef. C 44.48 H 5.90 B 2.54 N 3.32 Ru 24.34 Si 6.71

Belichten der (OC)₃Ru- η^4 -**4b**-Isomere in THF: Ein gelbes Gemisch (ca. 1 g) aus (HPLC) 84% (OC)₃Ru- η^4 -**4b'**, 3% (OC)₃Ru- η^4 -

4b' und 13% (OC)₃Ru-η⁴-**4b** in 120 ml THF wird 7 h bei Raumtemp. belichtet. Nach Entfernen des THF bei 12 Torr sublimiert man bei ca. 60°C/0.001 Torr orangefarbenes Gemisch aus (HPLC) 23% (OC)₃Ru-η⁴-**4b'**, 8% (OC)₃Ru-η⁴-**4b''** und 69% (OC)₃Ru-η⁴-**4b**.

Komplexverbindungen des Cobalts

η⁵-(Cyclopentadienyl)(η⁴-4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-1,2,2-trimethyl-1,2,5-azasilaborol)cobalt-Isomere (C₅H₅Co-η⁴-**4b**, **4b'**): 1.25 g (7.0 mmol) C₅H₅Co(C₂H₄)₂ und 3.8 g (17 mmol) **4b** entwickeln bei 20–40°C in ca. 1 h 266 ml (84%) C₂H₄. Nach Entfernen von überschüssigem **4b** sublimiert man bei 50–60°C/0.001 Torr und erhält nach Aufnehmen in Pentan beim Abkühlen (–78°C) 1.5 g (62%) tiefdunkelrotes Gemisch (¹¹B-NMR) aus C₅H₅Co-η⁴-**4b'** und C₅H₅Co-η⁴-**4b** (ca. 9:1) sowie wenig (< 5%) C₅H₅Co-η⁴-**4b''** (Nachweis mit ¹³C- und ²⁹Si-NMR, vgl. Tab. 7); Schmp. 121°C (Zers.). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 4 und 7.

C₁₇H₂₉BCoNSi (345.3)

Ber. C 59.14 H 8.46 B 3.13 Co 17.06 N 4.05 Si 8.14

Gef. C 59.06 H 8.39 B 3.22 Co 17.26 N 4.10 Si 8.16

Komplexverbindung des Nickels

Bis(η³-η⁴-4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-1,2,2-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)dinickel [(Ni-η³-η⁴-**4bb'**)₂]: Vgl. Lit.⁸⁾ Dunkelrote Kristalle (65% Ausb.) mit Zers.-P. 134°C aus Pentan beim Abkühlen auf –78°C. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 4 und 7. — Röntgenstrukturanalyse vgl. Lit.⁶⁾.

C₂₄H₄₈B₂N₂Ni₂Si₂ (559.9)

Ber. C 51.49 H 8.64 B 3.86 N 5.00 Ni 20.97 Si 10.04

Gef. C 51.60 H 8.66 B 3.78 N 5.14 Ni 20.65 Si 9.94

Komplexverbindungen des Rhodiums

(η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁴-4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-1,2,2-trimethyl-1H-1,2,5-azasilaborol)rhodium-Isomere (C₅H₅Rh-η⁴-**4b**, **4b'**): Die gelbe Lösung von 0.52 g (2.32 mmol) C₅H₅Rh(C₂H₄)₂ und 0.70 g (3.16 mmol) **4b** in 10 ml Toluol entwickelt bei intensivem Erhitzen unter Rückfluß in 5.5 h 97 ml (94%) C₂H₄ und wird dunkelrot. Nach Filtrieren (wenig Niederschlag) und Einengen bei 0.001 Torr sublimieren 0.74 g (82%) wachsartiges, dunkelrotes Gemisch (¹¹B-NMR) aus ca. 88% C₅H₅Rh-η⁴-**4b'** und ca. 12% C₅H₅Rh-η⁴-**4b**. — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 2, 4 und 7.

C₁₇H₂₉BNRhSi (389.1)

Ber. C 52.48 H 7.50 B 2.78 N 3.60 Rh 26.45 Si 7.22

Gef. C 52.60 H 7.61 B 2.62 N 3.48 Rh 26.61 Si 7.13

CAS-Registry-Nummern

Na-**3a**: 79483-03-7 / (C₅H₅Rh-η¹-η⁴-**3a**)₂: 122332-06-3 / **4a**: 79483-05-9 / (OC)₄Cr-η⁴-**4a**: 122293-33-8 / C₅H₄(Cl)Ir-η⁴-**4a**: 122332-07-4 / (OC)₄Mo-η⁴-**4a**: 122293-34-9 / Ni(η⁴-**4a**)₂: 81923-59-3 / C₅H₅Rh-η⁴-**4a**: 122312-90-7 / C₅H₇O₂Rh-η⁴-**4a**: 122312-91-8 / (C₅H₅Ir-η⁴-**4a**)₂: 122293-47-4 / (OC)₃Ru-η⁴-**4a**: 122293-46-3 / **4b**: 81620-70-4 / C₅H₅Co-η⁴-**4b**: 122293-54-3 / (OC)₃Fe-η⁴-**4b**: 81628-77-5 / C₅H₅Rh-η⁴-**4b**: 122293-57-6 / (OC)₃Ru-η⁴-**4b**: 122293-52-1 / (Ni-η³-η⁴-**4bb'**)₂: 122235-63-6 / C₅H₅Co-η⁴-**4b'**: 122293-53-2 / (OC)₃Fe-η⁴-**4b'**: 81628-76-4 / C₅H₅Rh-η⁴-**4b'**: 122293-56-5 / (OC)₃Ru-η⁴-**4b'**: 122293-50-9 / C₅H₅Co-η⁴-**4b''**: 122293-55-4 / (OC)₃Fe-η⁴-**4b''**: 122293-48-5 / (OC)₃Ru-η⁴-**4b''**: 122293-51-0 / **4c**: 122293-26-9 / *exo*-(OC)₃Fe-η⁴-**4c**: 122332-01-8 / *endo*-(OC)₃Fe-η⁴-**4c**: 122293-35-0 / **4e**: 122293-27-0 / (OC)₃Fe-η⁴-**4e**: 122293-36-1 / **4f**: 122293-28-1 / (OC)₃Fe-η⁴-**4f**: 122293-37-2 / **4h**: 88636-31-1 / C₅H₅Co-η⁴-**4h**: 122293-43-0 / **4j**: 122293-29-2 / C₅H₅Co-η⁴-**4j**: 122293-44-1 / (OC)₃Fe-η⁴-**4j**: 122293-38-3 / **5a**: 88636-23-1 / C₅H₅Co-η⁴-**5a**: 122293-42-9 / **5a**-η⁶-Cr(CO)₃: 122212-74-2 / C₅H₅Co-η⁴-**5a**-η⁶-Cr(CO)₃: 122332-04-1 / (OC)₃Fe-η⁴-**5a**: 122293-39-4 / **5b**: 122293-32-7 / (OC)₃Fe-η⁴-**5b**: 122293-49-6 / (OC)₃Fe-η⁴-**5b'**: 122312-92-9 /

7c: 122293-30-5 / *exo*-C₅H₅Co-η⁴-**7c**: 122293-45-2 / *endo*-C₅H₅Co-η⁴-**7c**: 122332-05-2 / *exo*-(OC)₃Fe-η⁴-**7c**: 122293-40-7 / *endo*-(OC)₃Fe-η⁴-**7c**: 122332-02-9 / **7d**: 122293-31-6 / *exo*-C₅H₅Co-η⁴-**7d**: 122235-62-5 / *exo*-(OC)₃Fe-η⁴-**7d**: 122293-41-8 / *endo*-(OC)₃Fe-η⁴-**7d**: 122332-03-0 / (CH₃CN)₃Cr(CO)₃: 16800-46-7 / (CH₃CN)₃Mo(CO)₃: 15038-48-9 / Fe(CO)₅: 13463-40-6 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / C₅H₅Co(C₂H₄)₂: 69393-67-5 / Ru₃(CO)₁₂: 15243-33-1 / [(C₂H₄)₂RhCl]₂: 12081-16-2 / C₅H₅Rh(C₂H₄)₂: 12211-95-9 / C₅H₇O₂Rh(C₂H₄)₂: 12082-47-2 / [(C₂H₄)₂IrCl]₂: 39722-81-1 / (OC)₃Fe(η⁴-C₄H₆): 12078-32-9

¹¹ 90. Mitteilung über Borverbindungen; 89. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1825.

² G. Schmid, R. Köster, *Organobor-Übergangsmetall-π-Komplexe*, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 74ff., 78ff., Thieme, Stuttgart 1984.

³ R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 972.

⁴ R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **96** (1984) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 155.

⁵ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669; dort weitere Literaturangaben.

⁶ R. Köster, G. Seidel, C. Krüger, G. Müller, A. Jiang, R. Boese, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2075, nachstehend.

⁷ R. Köster, G. Seidel, S. Amirkhalili, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* **115** (1982) 738.

⁸ R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 207.

⁹ V. Prelog, H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **47** (1964) 2288.

¹⁰ H. Gerlach, J. A. Owtchimikow, V. Prelog, *Helv. Chim. Acta* **47** (1964) 2294.

¹¹ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 597.

¹² R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 709.

¹³ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1955.

¹⁴ R. Köster, G. Seidel, G. Müller, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1381.

¹⁵ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1941.

¹⁶ J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **2** (1983) 470.

¹⁷ J. Mason (Ed.), *Multinuclear NMR*, Plenum Press, London 1987.

¹⁸ B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik der Organobor-Verbindungen*, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c, (R. Köster, Ed.), S. 587, 591, 593, Thieme, Stuttgart 1984.

¹⁹ R. A. Hoffman, S. Forsen, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1** (1966) 15.

²⁰ S. Macura, Y. Huang, D. Suter, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **43** (1988) 259.

²¹ G. Schmid, D. Kampmann, W. Meyer, R. Boese, P. Paetzold, K. Delpy, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2418.

²² B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **20** (1988) 61–203.

²³ ^{23a} N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78** (1950) 699. — ^{23b} N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **86** (1952) 243.

²⁴ M. M. Maricq, J. S. Waugh, J. L. Fletcher, M. J. McGlinchey, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6902.

²⁵ $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ ist der mittlere Abstand eines 2p-Elektrons vom Kern, vgl. C. J. Jameson, J. Mason in Lit.¹⁷⁾, S. 51–88.

²⁶ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, 1984.

²⁷ B. E. Mann, B. F. Taylor, *¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1981.

²⁸ R. Benn, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **323** (1987) 305.

²⁹ L. Kruczynski, J. Takats, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 3140.

³⁰ ^{30a} G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 760. — ^{30b} G. A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 428. — ^{30c} G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185. — ^{30d} D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163.

³¹ ^{31a} H. Werner, R. Prinz, E. Deckelmann, *Chem. Ber.* **102** (1969) 95. — ^{31b} K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2994.

³² P. S. Madren, A. Modinos, P. L. Timms, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1272.

- ³³⁾ ^{33a)} S. Onaka, T. Sugawara, Y. Kuwada, H. Iwamura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 257. — ^{33b)} R. Bramley, B. N. Figgis, R. S. Nyholm, *Trans. Faraday Soc.* **58** (1962) 1893.
- ³⁴⁾ ^{34a)} W. von Philipsborn, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 513. — ^{34b)} R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **98** (1986) 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 861.
- ³⁵⁾ ^{35a)} P. Galow, A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **259** (1983) 253. — ^{35b)} H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. von Philipsborn, T. Egoß, *J. Organomet. Chem.* **272** (1984) 231. — ^{35c)} H. Bönemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 248.
- ³⁶⁾ ^{36a)} R. Benn, H. Brenneke, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **320** (1987) 115. — ^{36b)} R. Benn, A. Rufinska, *Magn. Reson. Chem.* **26** (1988) 895. — ^{36c)} C. J. Elsevier, J. M. Ernesting, W. G. J. de Lange, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 585.
- ³⁷⁾ E. M. Hyde, J. D. Kennedy, B. L. Shaw, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1571.
- ³⁸⁾ R. Bonnaire, D. Davoust, N. Platzler, *Org. Magn. Reson.* **22** (1984) 80.
- ³⁹⁾ M. Cocivera, G. Ferguson, F. J. Lalor, R. E. Lenkinski, D. J. O'Sullivan, P. Szczecinski, *J. Magn. Reson.* **44** (1982) 168.
- ⁴⁰⁾ S. Zobl-Ruh, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2378.
- ⁴¹⁾ ^{41a)} P. S. Nielsen, R. S. Hansen, H. J. Jakobsen, *J. Organomet. Chem.* **114** (1976) 145. — ^{41b)} T. Jenny, W. von Philipsborn, J. Kronenbitter, A. Schwenk, *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 211, und dort zitierte Literatur.
- ⁴²⁾ K. Bachmann, W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* **8** (1976) 648.
- ⁴³⁾ Lit.¹⁸⁾ S. 512.
- ⁴⁴⁾ ^{44a)} B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **43** (1983) 174. — ^{44b)} B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Messungen.
- ⁴⁵⁾ ^{45a)} H. Nöth, B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **69** (1986) 492. — ^{45b)} B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **66** (1986) 172.
- ⁴⁶⁾ ^{46a)} K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — ^{46b)} D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — ^{46c)} NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ⁴⁷⁾ Vgl. H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz, Apparative Hilfsmittel – Allgemeines zur Ausführung photochemischer Reaktionen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 41 ff., Thieme, Stuttgart 1975.
- ⁴⁸⁾ G. Schomburg, A. Deege, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ⁴⁹⁾ $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und CH_3CN analog $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$; vgl. Lit.¹¹⁾.
- ⁵⁰⁾ K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 97.
- ⁵¹⁾ B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.
- ⁵²⁾ R. Cramer, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 722.
- ⁵³⁾ A. L. Ouderlinden, A. Van der Ent, *Inorg. Chim. Acta* **6** (1972) 420.
- ⁵⁴⁾ R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 217; **94** (1972) 5681; vgl. *Inorg. Synth.* **15** (1974) 16.
- ⁵⁵⁾ R. B. King, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 528.

[130/89]