

Derivate des Borols, XVII<sup>1)</sup>**{ $\eta^5$ -[1-(Diisopropylamino)borol]}metall-Komplexe: Synthesen, Protonierung, interne Rotation**

Gerhard E. Herberich\*, Michael Negele und Holger Ohst

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 15. Mai 1990

**Key Words:** Borole complexes / { $\eta^5$ -[1-(Diisopropylamino)borole]}metal complexes, internal rotation of, protonation of**Derivatives of Borole, XVII<sup>1)</sup>. – { $\eta^5$ -[1-(Diisopropylamino)borole]}metal Complexes: Syntheses, Protonation, Internal Rotation**

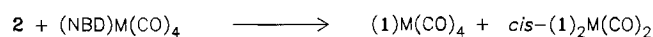
New complexes  $M(\text{CO})_4\text{L}$  ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ ),  $\text{cis-}M(\text{CO})_2\text{L}_2$  [ $M = \text{Mo}, \text{W}$  (not isolated)], and  $(\text{COD})\text{NiL}$  have been prepared from the Diels-Alder dimer  $\text{L}_2$ , where L is 1-(diisopropylamino)borole,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{BNiPr}_2$ . Complexes of L can be protonated at the nitrogen atom to give stable salts such as  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{LH})]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{LH})]\text{BF}_4$ ,  $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{LH})]\text{BF}_4$ , and  $[\text{CpCo}(\text{LH})]\text{BF}_4$ ; B–N bond dissociation is not observed. Barriers to internal

rotation have been determined by variable temperature NMR spectroscopy for  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}$ ,  $(\text{COD})\text{NiL}$ , and  $\text{NiL}_2$ . Three processes have been identified: rotation of the  $\text{NiPr}_2$  group around the B–N bond, gear-mesh rotation of the isopropyl groups around the C–N bonds, and rotation of L with respect to the counter ligands.

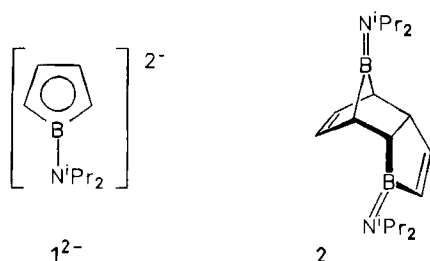
{ $\eta^5$ -[1-(Diisopropylamino)borol]}metall-Komplexe<sup>2,3)</sup> sind für die Klasse der (Borol)metall-Komplexe<sup>4–6)</sup> strukturell und chemisch untypisch. Sie sind über das Borol-Dianion  $1^{2-}$ <sup>7)</sup> und über das Borol-Diels-Alder-Dimer  $2^{2,8)}$  leicht zugänglich. Wir ergänzen im folgenden unsere frühere Behandlung der { $\eta^5$ -[1-(Diisopropylamino)borol]}metall-Komplexe<sup>2,3)</sup>.

sprechenden Komplexen konjugierter 1,3-Diene<sup>10)</sup> die unbekannt Verbindung **4** überhaupt nicht beobachtet.

## Schema 1



M =	3 – 5	6 – 8
Cr	3	6
Mo	4	7
W	5	8

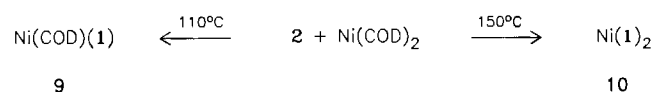
**Präparative Ergebnisse**

Wie früher von uns mit den Synthesen von **(1)**  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  und  $\text{CpCo}(\mathbf{1})$  gezeigt worden ist, liefert die thermische Retrosplaltung des Diels-Alder-Dimeren **2** in Gegenwart reaktiver Komplex-Substrate { $\eta^5$ -[1-(Diisopropylamino)borol]}metall-Komplexe<sup>2)</sup>. Nach diesem Syntheseprinzip haben wir **2** mit den Tetracarbonylmetall-Komplexen<sup>9)</sup> des Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens (im folgenden NBD) bei 115°C umgesetzt (Schema 1).

Im Prinzip können bei diesen Reaktionen Monosubstitutionsprodukte **3–5** und Disubstitutionsprodukte **6–8** entstehen. Bei den Tetracarbonylmetall-Komplexen **3** und **5** tritt thermisch oder unter Lichteinwirkung langsame Dismutation zu **6** und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  bzw. zu **8** und  $\text{W}(\text{CO})_6$  ein. Im Fall der Molybdän-Verbindungen wird wie bei den ent-

Nach dem gleichen Syntheseprinzip reagiert **2** mit  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  bei mäßigem Erhitzen zum gemischten Komplex **9**, während bei 150°C der bekannte Bis(ligand)nickel-Komplex **10**<sup>2)</sup> gebildet wird (Schema 2). **9** dismutiert oberhalb 140°C thermisch in metallisches Nickel und den Komplex **10**.

## Schema 2

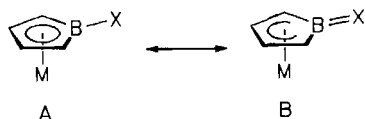


{ $\eta^5$ -[1-(Diisopropylamino)borol]}metall-Komplexe lassen sich mit starken Säuren wie  $\text{HBF}_4\text{-OEt}_2$  am N-Atom protonieren. Wie wir an vier Beispielen **11–14** zeigen, sind die Protonierungsprodukte häufig als stabile Salze zu isolieren. Daß die Protonierung tatsächlich am N-Atom erfolgt, wird durch die Beobachtung einer vicinalen Kopplung

$^3J_{\text{HNCH}} \approx 7.5$  Hz für **14** bewiesen, durch die das charakteristische Methin-Septett der Isopropyl-Gruppe nochmals dublettiert wird. Strukturell lassen sich diese Verbindungen als (1-Borolyl)diisopropylammonium-Salze oder auch als Diisopropylamin-Addukte hypothetischer (1-Borolyl)metall-Komplexe betrachten.

$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNH}i\text{Pr}_2)]\text{BF}_4$	11
$[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNH}i\text{Pr}_2)]\text{BF}_4$	12
$[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNH}i\text{Pr}_2)]\text{BF}_4$	13
$[\text{CpCo}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNH}i\text{Pr}_2)]\text{BF}_4$	14

Borol-Komplexe werden normalerweise als pentahapto-Komplexe mit der Formel A beschrieben. Wenn das Bor-Atom eine Amino-Gruppe als Substituenten trägt, die zu einer B-N- $\pi$ -Wechselwirkung gemäß Formel B befähigt ist, wird die Bor-Metall-Bindung geschwächt, und der Borol-Ligand wird einem tetrahapto-Dien ähnlich. Diesen Sachverhalt haben wir für die Komplexe **6** und  $\text{Mn}(\text{CO})(1)_2$  anhand von Strukturdaten und von ESR-Daten der Mn-Verbindung aufgewiesen<sup>3)</sup>.



Die Protonierung der Aminoborol-Komplexe bewirkt eine Aufhebung der B-N- $\pi$ -Wechselwirkung; die Bindung in den Kationen entspricht dann der Formel A (mit  $\text{X} = \text{NH}i\text{Pr}_2^+$ ). Daher ist in den NMR-Spektren mit der Protonierung eine drastische Tieffeldverschiebung der Signale der Protonen 2-H und 5-H und eine Hochfeldverschiebung der  $^{11}\text{B}$ -Resonanz verbunden.

Die Basizität am N-Atom der Aminoborol-Komplexe ist durch die B-N- $\pi$ -Wechselwirkung im Vergleich zu Di- und Trialkylaminen vermindert. Die Chrom-Verbindung **11** z. B. zerfällt beim Lösen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  teilweise, so daß im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nebeneinander **11** und die deprotonierte Form **3** beobachtet werden.

Aminoborane reagieren mit protischen Agentien in aller Regel sehr leicht unter Spaltung der B-N-Bindung. Auch beobachtet man bei den neuerdings zugänglichen 1-(Dimethylamino)- und 1-(Diethylamino)borol-Komplexen wie  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNR}_2)_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) eine glatte Methanolyse an der B-N-Bindung und Bildung des Methoxy-Derivats  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BOMe})_2$ <sup>1)</sup>. Dagegen haben wir hier in keinem Fall Anzeichen für eine Substitution der Diisopropylamino-Gruppe gefunden. Daraus folgt, daß sowohl eine bimolekulare Substitution am Bor als auch eine Heterolyse der B-N-Bindung blockiert ist. Die bimolekulare Reaktion ist ganz offenbar sterisch unmöglich. Die Heterolyse von Amin-Borane wie  $\text{Me}_3\text{N}-\text{BMe}_3$  wird energetisch dadurch erleichtert, daß mit der Heterolyse eine Planarisierung des  $\text{BMe}_3$ -Gerüsts einhergeht. Diese Planarisierung ist bei den Amin-Addukten **11**–**14** unmöglich. Man erkennt hier eine Parallele zu der großen Substitutionsinertheit der Brückenkopffalogenide vom Typ des Norbornylchlorids<sup>11)</sup>.

## Struktur und interne Rotation

Die Daten der neuen Komplexe sind zum Teil in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Die röntgenographisch bestimmten Strukturen von **6**<sup>3)</sup>,  $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})\text{M}(\text{CO})_4$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ )<sup>12)</sup> und von  $\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BCl})_2$ <sup>1)</sup> stehen als wichtigstes Referenzmaterial zur Verfügung. Für **7** und **8** ist aufgrund der IR-Daten die gleiche *cis*-Dicarbonyl-Struktur anzunehmen wie bei **6** gefunden. Von speziellem Interesse sind die Grundzustandskonformationen und die inneren Bewegungen der Komplexe, die wir im folgenden an drei Beispielen **3**, **9** und **10** behandeln.

Die Tetracarbonylchrom-Verbindung **3** besitzt drei Freiheitsgrade interner Rotation, nämlich die Drehung des Borol-Liganden gegen die  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Gruppe, die Drehung der Diisopropylamino-Gruppe um die B-N-Bindung und die Drehung der Isopropyl-Gruppen um die C-N-Bindung. Bei Raumtemperatur besitzt das Molekül Spiegelsymmetrie mit eingefrorener Rotation um die B-N-Bindung. Die Methyl-Gruppen der  $\text{NiPr}_2$ -Gruppierung sind daher paarweise diastereotop und geben im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zwei Signale (Tab. 1). Diese koaleszieren bei  $68^\circ\text{C}$ ; die Barriere der Rotation um die B-N-Bindung wird nach Standardmethoden<sup>13)</sup> zu  $81 \pm 4$  kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt.

In einer Tieftemperatur-Meßreihe beobachtet man an der  $\text{NiPr}_2$ -Gruppe ein zweites dynamisches Phänomen mit einer Barriere von  $41 \pm 2$  kJ mol<sup>-1</sup>. Dabei geht die Spiegelsymmetrie verloren, und man erhält dann für den 1-(Diisopropylamino)borol-Liganden Signale für 10 verschiedene C-Atome. Die beiden Isopropyl-Gruppen bewegen sich miteinander wie Zahnräder oder Schaltkränze („Gear-mesh“-Mechanismus), wobei Barrieren von 40–70 kJ mol<sup>-1</sup> gefunden werden<sup>14)</sup>. Die Anordnung der Isopropyl-Gruppen in der Struktur von **6**<sup>3)</sup> macht dies anschaulich (Abb. 1).

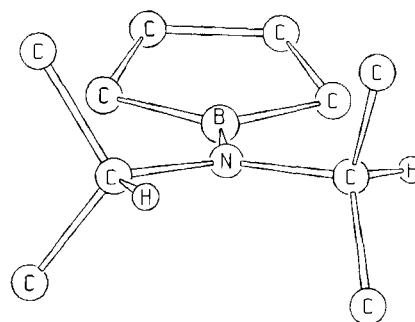


Abb. 1. Detail aus der Struktur von **6**: Anordnung der Isopropyl-Gruppen

Schließlich würde eine langsame Rotation des Borol-Rings gegen die  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Gruppe zu einer Nichtäquivalenz der Carbonyl-Gruppen führen. Dieser Prozeß konnte nicht beobachtet werden; die Signale der Carbonyl-C-Atome zeigen erst bei  $-120^\circ\text{C}$  Anzeichen einer Verbreiterung. Für Tetracarbonyl(cyclobutadien)chrom wird für diese Bewegung mit der EHMO-Methode eine sehr niedrige Barriere berechnet<sup>15)</sup>, während für entsprechende  $\eta^4$ -Dien-Komplexe Barrieren von 40–46 kJ mol<sup>-1</sup> gemessen werden<sup>10)</sup>.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren

Komplex	2-/5-H	3-/4-H	$^1\text{H}$ -NMR <sup>a)</sup> sonstige Gruppen	$^{11}\text{B}$ -NMR <sup>b)</sup>	Solvens
<b>3</b>	2.89 (2H)	5.29 (2H)	<i>i</i> Pr: 3.46 sept (2 CH), 1.17 d (4 Me) <sup>c,d)</sup>	26	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>5</b>	3.13 (2H)	5.31 (2H)	<i>i</i> Pr: 3.45 sept (2 CH), 1.14 d (2 Me), 1.16 d (2 Me) <sup>e)</sup>	28	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>7</b>	2.79 (4H)	4.96 (4H)	<i>i</i> Pr: 3.36 sept (4 CH), 1.09 d (4 Me), 1.15 d (4 Me) <sup>e)</sup>	28	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>9</b>	4.14 (2H)	4.75 (2H)	<i>i</i> Pr: 3.29 sept (2 CH), 1.08 d (2 Me), 1.10 d (2 Me) <sup>e)</sup> COD: 4.20 (br) (2 CH), 4.54 (br) (2 CH), 1.9–2.4 m (4 CH <sub>2</sub> )	26.5	[D <sub>8</sub> ]Toluol
<b>11</b>	3.64 (2H)	5.41 (2H)	<i>i</i> Pr: 3.69 m (2 CH), 1.41 d (2 Me), 1.50 d (2 Me) <sup>e)</sup> NH: 6.5 (br)	24, 0 <sup>f)</sup>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>12</b>	3.68 (2H)	5.28 (2H)	<i>i</i> Pr: 3.58 m (2 CH), 1.38 d (2 Me), 1.48 d (2 Me) <sup>e)</sup>	23, 0	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>13</b>	3.30 (2H)	4.35 (2H)	<i>i</i> Pr: 3.72 m (2 CH), 1.32 d (2 Me), 1.40 d (2 Me) <sup>e)</sup> C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> : 2.35 s (6 Me)	18, 1	CD <sub>3</sub> OD
<b>14</b>	3.80 (2H)	5.24 (2H)	<i>i</i> Pr: 3.80 dsept (2 CH), 1.33 d (2 Me), 1.43 d (2 Me) <sup>e)</sup> NH: 5.40 m (br) <sup>g)</sup> , Cp: 5.20 s (5H)	20, 1	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte, gegen int. TMS. — <sup>b)</sup>  $\delta$ -Werte, gegen ext. BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>. — <sup>c)</sup>  $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{--}6.8$  Hz. — <sup>d)</sup> Nicht aufgespalten, digitale Auflösung 0.17 Hz. — <sup>e)</sup>  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz. — <sup>f)</sup> Zweites Signal für BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. — <sup>g)</sup>  $^3J_{\text{HNCH}} = 7.5$  Hz.

Tab. 2. Präparative Daten und C,H-Analysen

Komplex	Molmasse		Analyse				Ausb. (%)	Farbe	Schmp./Zers. [°C]
	Ber.	Gef. (MS) <sup>a)</sup>	Ber. C	H	Gef. C	H			
<b>3</b> C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> BCrNO <sub>4</sub>	327.1	327	51.41	5.55	51.32	5.67	38	hellgelb	43–44/>140
<b>5</b> C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> BNO <sub>4</sub> W	459.0	459	36.64	3.95	— <sup>b)</sup>	— <sup>b)</sup>	23	gelb	79–80/>170
<b>7</b> C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	478.1	480	55.27	7.59	55.42	7.46	42	gelb	80–81 <sup>c)</sup>
<b>9</b> C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> BNNi	330.0	329	65.52	9.17	65.70	9.07	35	orangerot	88–89/>140
<b>11</b> C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> B <sub>2</sub> CrF <sub>4</sub> NO <sub>4</sub>	414.9	—	40.53	4.62	40.40	4.68	76	hellgelb	136–137/>200
<b>12</b> C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> B <sub>2</sub> F <sub>4</sub> FeNO <sub>3</sub>	390.8	—	39.96	4.90	40.00	5.02	76	blaßgelb	113/>130
<b>13</b> C <sub>22</sub> H <sub>37</sub> B <sub>2</sub> F <sub>4</sub> NRu	514.2	—	51.39	7.25	51.35	7.28	42	farblos	>200 <sup>b)</sup>
<b>14</b> C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> CoF <sub>4</sub> N	374.9	—	48.06	6.45	48.19	6.51	82	gelb	152 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekülpeaks. — <sup>b)</sup> Nicht bestimmt. — <sup>c)</sup> Bis 280 °C keine Zers.

Der gemischte COD-Komplex **9** zeigt nach den NMR-Spektren bei Raumtemperatur eine weitgehend starre, effektive C<sub>s</sub>-Konformation mit tetraedrischer Anordnung der vier Doppelbindungen, die sich gedanklich auf den Strukturtyp von Ni(COD)<sub>2</sub> zurückführen läßt und auch bei den Komplexen (COD)Ni(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BR) (R = Me, Ph) nachgewiesen worden ist<sup>16)</sup>. In einer Hochtemperaturmeßreihe konnte die Barriere der Rotation der Ringe gegeneinander zu 76.5 ± 6 kJ mol<sup>-1</sup> gemessen werden. Die Diastereotopie der Methyl-Gruppen der NiPr<sub>2</sub>-Gruppierung blieb jedoch bis zur beginnenden Nickelabscheidung bei 80 °C erhalten, so daß die Barriere der Rotation um die B–N-Bindung nicht gemessen werden konnte. In Tieftemperaturspektren wurde wieder Verlust der Spiegelsymmetrie beobachtet und eine Barriere von 43 ± 2 kJ mol<sup>-1</sup> gemessen.

Der symmetrische Komplex **10** zeigt bei Raumtemperatur effektive C<sub>2v</sub>-Symmetrie. Beim Erwärmen sieht man wie bei **3** die Aufhebung der Diastereotopie der Methyl-Gruppen und erhält eine Barriere von 72 ± 3 kJ mol<sup>-1</sup> für die Rotation um die B–N-Bindung. Beim Abkühlen findet man zwei weitere dynamische Prozesse. Der erste Prozeß mit einer Barriere von 58 ± 4 kJ mol<sup>-1</sup> bewirkt einen Übergang zu C<sub>2</sub>-Symmetrie, während der zweite Prozeß mit einer Barriere 41.5 ± 4 kJ mol<sup>-1</sup> weder die Symmetrie noch die Zahl der Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ändert. Wegen dieses Um-

stands gibt es für die beiden Prozesse im Prinzip zwei Zuordnungsmöglichkeiten! Wir treffen die Zuordnung durch Vergleiche. Der zweite Prozeß muß die Zahnradbewegung der Isopropyl-Gruppen sein, die dann in allen drei Komplexen **3**, **9** und **10** die gleiche Barriere besitzt. Dann verbleibt der erste Prozeß für die Ring-Ring-Rotation, deren Barriere in homologen Komplexen Ni(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BNR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> für R = Et 56 ± 3 und für R = Me 50 ± 3 kJ mol<sup>-1</sup> beträgt<sup>1)</sup>.

Insgesamt ergibt unsere Analyse ein geschlossenes Bild. Erstens ist die Barriere der internen Rotation um die B–N-Bindung in den hier betrachteten Fällen hoch. In Aminoboranen werden aufgrund der B–N- $\pi$ -Bindung Barrieren von 60–85 kJ mol<sup>-1</sup> gefunden<sup>14)</sup>, die also von gleicher Größenordnung wie in **3** und **10** sind. Dies stützt die These nur geringer direkter Metall-Bor-Wechselwirkung in [1-(Diisopropylamino)borol]metall-Komplexen<sup>3)</sup>. Zweitens haben alle Komplexe die gleiche Barriere für die Zahnradbewegung der Diisopropylamino-Gruppen. Schließlich ist drittens die Barriere für die Rotation der Borol-Ringe gegen die Gegenliganden von individuellen Gegebenheiten abhängig.

Speziell im Fall der Bis(ligand)nickel-Komplexe zeigt sich nochmals der Einfluß der  $\pi$ -Wechselwirkungen mit Substituenten am Bor-Atom. Bei Komplexen ohne  $\pi$ -Wechselwirkungen ist die Barriere der Ring-Ring-Rotation niedrig und nur schwer meßbar; für Ni(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh)<sub>2</sub> wurde eine Barriere

von 32 kJ/mol<sup>16)</sup> gefunden. Substituenten mit  $\pi$ -Wechselwirkungen zum Bor-Atom bewirken eine Lokalisierung des Ring- $\pi$ -Elektronensystems und damit eine Erhöhung der Barriere der Ring-Ring-Rotation. Tatsächlich steigt diese für Ni(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BOH)<sub>2</sub> auf 45 kJ/mol<sup>1)</sup> und für die Amino-Derivate Ni(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BNR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> auf Werte von 50 (R = Me)<sup>1)</sup>, 56 (R = Et)<sup>1)</sup> und 58 kJ/mol (R = *i*Pr, **10**) an.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit konventioneller Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel waren absolutiert und sauerstofffrei. Aluminiumoxid zur Chromatographie (Woelm N, Akt. I) wurde bei 300°C i. Vak. ausgeheizt und unter N<sub>2</sub> mit 7% sauerstofffreiem Wasser desaktiviert. — NMR: WP-80 PFT (<sup>1</sup>H, 80 MHz; <sup>13</sup>C, 20.11 MHz), Bruker; WH-270 PFT (<sup>1</sup>H, 270 MHz; <sup>13</sup>C, 67.88 MHz), Bruker; NM-PS-100 (<sup>11</sup>B, 32.08 MHz), Jeol; in Klammern Multiplizität, Kopplungskonstante(n) in Hz, Zuordnung. — IR: Spektrometer 580, Perkin-Elmer.

*Tetracarbonyl*{ $\eta^5$ -[1-(diisopropylamino)borol]}chrom (**3**) und *cis-Dicarbonylbis*{ $\eta^5$ -[1-(diisopropylamino)borol]}chrom (**6**): Man erhitzt 0.80 g (3.12 mmol) (NBD)Cr(CO)<sub>4</sub> und 1.11 g (3.40 mmol) **2** in 30 ml Octan 10 h auf 115°C. Entfernen des Solvens i. Vak., Aufnehmen in wenig Pentan, Filtrieren durch Aluminiumoxid und Kühlen auf -20°C liefern 0.05 g unumgesetztes (NBD)Cr(CO)<sub>4</sub>. Bei -60°C kristallisiert **6** mit etwas Cr(CO)<sub>6</sub> langsam aus. Chromatographie der Mutterlauge an Aluminiumoxid (7% H<sub>2</sub>O) mit Pentan ergibt einen Vorlauf mit unumgesetztem **2** und Cr(CO)<sub>6</sub>, dann der Reihe nach **3**, wenig **6** und Spuren von (NBD)Cr(CO)<sub>4</sub>.

a) Das rohe **3** wird durch Sublimation (45°C/10<sup>-6</sup> bar) oder durch Kristallisation aus wenig Pentan bei -60°C gereinigt. Man erhält 390 mg (1.19 mmol; 38%) hellgelbe Kristalle von **3**. — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30°C):  $\delta$  = 92.3 (dm, 173.5 und  $\approx$  5, C-3/-4), 72.0 (br, bei -80°C d, 158, C-2/-5); NiPr<sub>2</sub>: 48.0 (d, 136.5, 2 CH), 23.2 und 23.1 (jeweils q, 124.5, 2  $\times$  2 Me); 232.1 (s, 4 CO). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (-100°C):  $\delta$  = 94.0 und 91.1 (C-3 und C-4), 71.9 (C-2/-5); NiPr<sub>2</sub>: 51.9 und 43.2 (2 CH), 24.8, 23.1, 22.5 und 20.9 (4 Me); 231.8 (s, Verbreiterung < -120°C, 4 CO). Hochtemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 341 K,  $\Delta\nu$ (2 Me) = 1.7 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 81  $\pm$  4 kJ mol<sup>-1</sup>. Tieftemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 214 K,  $\Delta\nu$ (C-3/-4) = 197 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 41  $\pm$  2 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 225 K,  $\Delta\nu$ (2 CH) = 591 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 41  $\pm$  2 kJ mol<sup>-1</sup>. — IR (Hexan):  $\nu$ (CO) 2042 vs, 1984 m, 1960 vs, 1941 cm<sup>-1</sup> vs.

b) Man erhält insgesamt 280 mg (0.65 mmol; 21%) **6**<sup>3)</sup>.

*Dicarbonylbis*{ $\eta^5$ -[1-(diisopropylamino)borol]}molybdän (**7**): Man erhitzt 0.54 g (1.80 mmol) (NBD)Mo(CO)<sub>4</sub> und 0.64 g (1.96 mmol) **2** in 30 ml Octan 4 h auf 115°C. Entfernen des Solvens i. Vak. und Absublimieren des Mo(CO)<sub>6</sub> (20°C/10<sup>-6</sup> bar) ergibt rohes **7**. Chromatographie an Aluminiumoxid (7% H<sub>2</sub>O) mit Pentan und Kristallisation aus wenig Hexan bei -60°C liefern 360 mg (0.75 mmol; 42%) gelbe, luftbeständige Kristalle von **7**. — IR (Hexan):  $\nu$ (CO) 1998 vs, 1948 cm<sup>-1</sup> vs.

*Tetracarbonyl*{ $\eta^5$ -[1-(diisopropylamino)borol]}wolfram (**5**): Man erhitzt 0.40 g (1.03 mmol) (NBD)W(CO)<sub>4</sub> und 0.37 g (1.13 mmol) **2** in 30 ml Octan 36 h auf 115°C.

a) Aufarbeitung ähnlich wie bei **3** liefert 110 mg (0.24 mmol; 23%) gelbe, luftbeständige Kristalle von **5**. — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30°C):  $\delta$  = 87.4 (d, 174, C-3/-4), 67.2 (d br, 156, C-2/-5); NiPr<sub>2</sub>: 48.0 (d, 136, 2 CH), 23.3 (q, 124.5, 2  $\times$  2 Me); 209.7 (s, 4 CO). — IR (Hexan):  $\nu$ (CO) 2052 vs, 1984 vs, 1959 vs, 1934 cm<sup>-1</sup> vs.

b) Beim Erhitzen auf 120°C und unter Lichteinwirkung entsteht langsam das nicht isolierte Dicarbonyl **8**. — IR (Hexan, Reaktionslösung):  $\nu$ (CO) 2002 vs, 1947 cm<sup>-1</sup> vs.

( $\eta$ -1,5-Cyclooctadien){ $\eta^5$ -[1-(diisopropylamino)borol]}nickel (**9**): Zu 0.300 g (0.92 mmol) **2** und 1 ml COD in Toluol gibt man bei 110°C innerhalb von 10 min 0.61 g (2.22 mmol) Ni(COD)<sub>2</sub> und rührt dann 60 min unter schwachem Rückfluß. Entfernen des Solvens i. Vak., Aufnehmen in 40 ml Pentan, Filtrieren durch Aluminiumoxid und Kühlen auf -30°C liefern unumgesetztes Ni(COD)<sub>2</sub>. Man bringt die Mutterlauge zur Trockne (10<sup>-6</sup> bar), nimmt den Rückstand in wenig Hexan auf, filtriert nochmals durch Aluminiumoxid und erhält durch Kristallisation bei -60°C 210 mg (0.64 mmol; 35%, bezogen auf **2**) rote, verwachsene, luftbeständige Kristalle von **9**. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol), Tieftemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 215 K,  $\Delta\nu$ (2 CH, NiPr<sub>2</sub>) = 54 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 43  $\pm$  4 kJ mol<sup>-1</sup>. — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, 30°C):  $\delta$  = 99.4 (dm, 164.5, 11.5 und 6, C-3/-4), 78.5 (d br, 155, C-2/-5); NiPr<sub>2</sub>: 47.9 (d, 133.5, 2 CH), 24.4 und 23.8 (jeweils q, 126, 2  $\times$  2 Me); COD: 84.2 und 82.4 (jeweils d, 157.5, 2  $\times$  2 CH), 31.8 und 31.1 (jeweils t, 128, 2  $\times$  2 CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (-90°C):  $\delta$  = 100.6 und 97.9 (C-3 und C-4), 79.1 und 77.1 (C-2 und C-5); NiPr<sub>2</sub>: 51.5 und 43.4 (2 CH), 25.9, 25.3, 23.2 und 22.6 (4 Me); COD: 85.0 und 82.6 (2 CH), 81.6 (2 CH), 31.2 und 28.1 (2 CH<sub>2</sub>), 30.8 (2 CH<sub>2</sub>). Hochtemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 336 K,  $\Delta\nu$ (2 CH<sub>2</sub>, COD) = 4.0 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 76.5  $\pm$  6 kJ mol<sup>-1</sup>. Tieftemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 223 K,  $\Delta\nu$ (C-3/-4) = 180 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 43  $\pm$  2 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 219 K,  $\Delta\nu$ (C-2/-5) = 125 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 43  $\pm$  2 kJ mol<sup>-1</sup>.

*Bis*{ $\eta^5$ -[1-(diisopropylamino)borol]}nickel (**10**): Man erhitzt 0.200 g (0.61 mmol) **2** und 0.220 g (0.80 mmol) Ni(COD)<sub>2</sub> in 10 ml Mesitylen 60 min auf 150°C. Die Reaktionsmischung wird mit 20 ml Pentan verdünnt und durch Aluminiumoxid filtriert. Man bringt das Filtrat zur Trockne (10<sup>-6</sup> bar) und erhält durch Kristallisation aus Methanol bei -60°C 190 mg (0.49 mmol; 81%, bezogen auf **2**) orangerote, luftbeständige Nadeln von **10**. — Daten: siehe auch Lit.<sup>3)</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol), Hochtemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 318 K,  $\Delta\nu$ (2 Me) = 4.0 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 72  $\pm$  3 kJ mol<sup>-1</sup>. — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, 50°C):  $\delta$  = 96.2 (dm, 173.5, 11.5 und 6, C-3/-4), 77.0 (d br, 152, C-2/-5); NiPr<sub>2</sub>: 48.0 (d br,  $\approx$  132, 2 CH), 23.7 und 23.4 (jeweils q, 124, 2  $\times$  2 Me). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (-20°C):  $\delta$  = 96.4 und 95.8 (C-3 und C-4), 76.6 (br, C-2/-5); NiPr<sub>2</sub>: 50.2 und 45.3 (2 CH), 24.6, 23.6, 22.6 und 22.4 (4 Me). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (-80°C):  $\delta$  = 96.8 und 95.6 (C-3 und C-4), 77.0 und 75.7 (C-2 und C-5); NiPr<sub>2</sub>: 52.0 und 43.3 (2 CH), 25.1, 23.9, 21.9 und 21.4 (4 Me). Erste Tieftemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 308 K,  $\Delta\nu$ (2 CH, NiPr<sub>2</sub>) = 326 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 58.5  $\pm$  2 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 296 K,  $\Delta\nu$ (2 Me, NiPr<sub>2</sub>) = 147 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 58  $\pm$  4 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 286 K,  $\Delta\nu$ (2 Me, NiPr<sub>2</sub>) = 62.5 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 58  $\pm$  4 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 277 K,  $\Delta\nu$ (C-3/-4) = 40 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 57.5  $\pm$  4 kJ mol<sup>-1</sup>. Zweite Tieftemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 228 K,  $\Delta\nu$ (2 CH, NiPr<sub>2</sub>) = 587.5 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 41.5  $\pm$  4 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 209 K,  $\Delta\nu$ (C-3/-4) = 84 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 41.5  $\pm$  6 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 207 K,  $\Delta\nu$ (C-2/-5) = 90 Hz,  $\Delta G^{\ddagger}$  = 41  $\pm$  6 kJ mol<sup>-1</sup>.

*Tetracarbonyl*{ $\eta^5$ -[1-(diisopropylammonio)borol]}chrom-tetrafluorborat (**11**): Zu 150 mg (0.46 mmol) **3** in 5 ml Et<sub>2</sub>O gibt man bei 0°C einen geringen Überschuß von HBF<sub>4</sub>-OEt<sub>2</sub>. Durch zweimalige Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O erhält man 145 mg (0.35 mmol; 76%) blaßgelbe Kristalle von **11**. — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30°C):  $\delta$  = 91.8 (dm, 174.0 und  $\approx$  5, C-3/-4), 78.4 (br, bei -70°C d, 160.5, C-2/-5); NiPr<sub>2</sub>: 55.5 (d, von Solvens überlagert, 2 CH), 20.9 und 20.5 (jeweils q, 131, 2  $\times$  2 Me); 231.2 (s, 4 CO). — IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu$ (CO) 2038 vs, 1980 m, 1954 s, 1929 cm<sup>-1</sup> vs.

*Tricarbonyl*{ $\eta^5$ -[1-(diisopropylammonio)borol]}eisen-tetrafluorborat (**12**): Aus 200 mg (0.66 mmol) (1)Fe(CO)<sub>3</sub> erhält wie oben

196 mg (0.50 mmol; 76%) blaßgelbe Kristalle von **12**. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν(CO) 2075 vs, 2010 cm<sup>-1</sup> vs.

{η<sup>5</sup>-[1-(Diisopropylammonio)borol]}[η-(hexamethylbenzol)]ruthenium-tetrafluoroborat (**13**): Aus 200 mg (0.47 mmol) (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru(**1**)<sup>3)</sup> erhält man wie oben 0.10 g (0.19 mmol; 42%) farblose Kristalle von **13**.

(η-Cyclopentadienyl){η<sup>5</sup>-[1-(diisopropylammonio)borol]}cobalt-tetrafluoroborat (**14**): Aus 310 mg (1.08 mmol) CpCo(**1**)<sup>3)</sup> erhält man wie oben 330 mg (0.88 mmol; 82%) gelbes, pulveriges **14**. – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 °C): δ = 83.8 (dm, 174, C-3/-4), 70.0 (br, C-2/-5); NiPr<sub>2</sub>: 54.1 (d, 144, 2 CH), 20.6 und 20.3 (jeweils q, 127, 2 × 2 Me); 81.8 (d, 183, Cp).

#### CAS-Registry-Nummern

2: 99610-64-7 / 3: 128270-40-6 / 5: 128270-41-7 / 6: 99629-74-0 / 7: 128270-42-8 / 8: 128270-43-9 / 9: 128270-44-0 / 10: 99629-72-8 / 11: 128270-45-1 / 12: 128270-46-2 / 13: 128302-26-1 / 14: 128270-47-3 / (NBD)Cr(CO)<sub>4</sub>: 12146-36-0 / (NBD)Mo(CO)<sub>4</sub>: 12146-37-1 / (NBD)W(CO)<sub>4</sub>: 12129-25-8 / Ni(COD)<sub>2</sub>: 1295-35-8 / (I)Fe(CO)<sub>3</sub>: 99629-76-2 / (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru(**1**): 89138-86-3 / CpCo(**1**): 99629-79-5

<sup>1)</sup> XVI. Mitteilung: G. E. Herberich, U. Englert, M. Hostalek, R. Laven, *Chem. Ber.* **124** (1991) 17.

<sup>2)</sup> G. E. Herberich, H. Ohst, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4303.

<sup>3)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, H. Ohst, I. Raap, *J. Organomet. Chem.* **348** (1988) 305.

<sup>4)</sup> Lit.<sup>1)</sup> und dort zitierte Literatur.

<sup>5)</sup> G. E. Herberich, B. J. Dunne, B. Heßner, *Angew. Chem.* **101** (1989) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 737, und dort zitierte Literatur.

<sup>6)</sup> F.-E. Hong, C. W. Eigenbrot, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 949, und dort zitierte Literatur.

<sup>7)</sup> G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch., Teil B.* **38** (1983) 1388. Für weitere Borol-Dianionen siehe: G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boesc, *Angew. Chem.* **102** (1990) 330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 317.

<sup>8)</sup> Für ein weiteres Borol-Dimer siehe: P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2979.

<sup>9)</sup> Für M=Cr, Mo: M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2037; H. Werner, R. Prinz, *Chem. Ber.* **100** (1967) 265; für M=W: R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1837.

<sup>10)</sup> C. G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 297.

<sup>11)</sup> U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **72** (1960) 147.

<sup>12)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, M. Negele, J. A. K. Howard, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 29.

<sup>13)</sup> G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **92** (1980) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 411; J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London 1982.

<sup>14)</sup> U. Berg, T. Liljefors, C. Roussel, J. Sandström, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 80.

<sup>15)</sup> T. A. Albright, R. Hoffmann, Y. Tse, T. D'Ottario, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3812.

<sup>16)</sup> G. E. Herberich, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **350** (1988) 81.

[167/90]