

Notiz / Note

Zur Bildung eines $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplexes mit (Boryloxy)allyl-Brücke

Holger Braunschweig, Thomas P. Spaniol und Peter Paetzold*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-52056 Aachen

Eingegangen am 13. August 1993

Key Words: Boranes, amino(imino) / Iron, tricarbonyl(butanone) / Diiron, [(boryloxy)allyl]hexacarbonylOn the Formation of a $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ Complex with a (Boryloxy)allyl Bridge

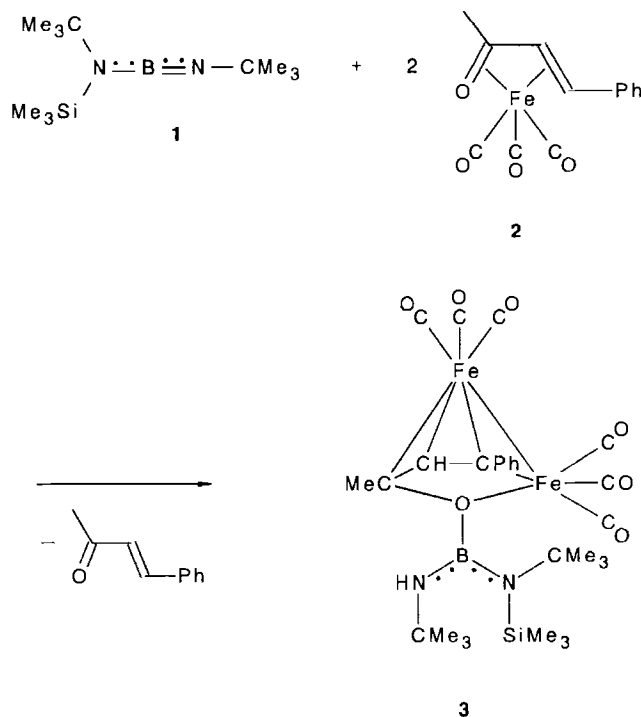
The amino(imino)borane $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N}=\text{B}=\text{N}t\text{Bu}$ (**1**) reacts with (benzylideneacetone)tricarbonyliron (**2**) in 1:2 molar ratio to give a 50% yield of the hexacarbonyldiiron complex **3** with a fly-over (boryloxy)allyl bridge, which crystallizes in the space group $P2_1/c$. The structure of **3** can be described

as a pyramid with $\text{Fe}(\text{CO})_3$ at the apex and a non-planar pentagon $[-\text{Fe}(\text{CO})_3-\text{O}(\text{BXX}')-\text{C}(\text{Me})-\text{CH}-\text{C}(\text{Ph})-]$ [$\text{X} = \text{NH}t\text{Bu}$, $\text{X}' = \text{N}(\text{SiMe}_3)t\text{Bu}$] as the basis, but there is no bond between the apex and the O atom.

Bei der Umsetzung des Amino(imino)borans $\text{Me}_3\text{Si}(t\text{Bu})\text{N}=\text{B}=\text{N}t\text{Bu}$ (**1**) mit (Butadien)zirconocen, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{H}_6)$, hatten wir einen aus der Atomkette $(-\text{Zr}-\text{N}-\text{B}-\text{C}-\text{C}-)$ bestehenden Fünfring, also die Addition der stärker ungesättigten BN-Bindung von **1** an ein Vinylzirconium-Fragment, erhalten^[1]. Wir versuchten jetzt eine ähnliche Reaktion mit einem 1-Oxabutadien anstelle von Butadien und setzten das leicht erhältliche (Benzylidenacetone)tricarbonylisen (**2**)^[2] mit **1** um. Bei einem Umsatz im Verhältnis 1:2 wurden unter Freisetzung der halben Menge Benzylidenacetone rote Kristalle des Diisen-Komplexes **3** mit 50% Ausbeute gebildet.

Die für **3** angegebene Konstitution ergibt sich im festen Zustand aus der Röntgenstrukturanalyse, in Lösung aus der Übereinstimmung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale mit der Erwartung. Eine Besonderheit ist die Aufspaltung der ^1H -NMR-Signale im Verhältnis 4:1. Wir führen sie auf *cis-trans*-Isomere bezüglich der Bindung $\text{B}-\text{N}2$ zurück, können aber *cis-trans*-Isomere bezüglich der Bindung $\text{B}-\text{N}1$, ja selbst der Bindung $\text{B}-\text{O}$ nicht ausschließen. Der Grund für die eingeschränkte Rotation um eine jener Bindungen suchen wir weniger in starken BN- oder BO- π -Bindungen; diese sind bei Diaminoboranen erfahrungsgemäß zu schwach und bei BO-Bindungen im Falle eines Oxonium-O-Atoms ganz auszuschließen. Vielmehr führen wir die Rotationshinderung auf die sterische Überladenheit im Bereich der Borylgruppe zurück.

Als Struktur des Moleküls **3** im Kristall (Abb. 1) ergibt sich eine stark verzerrte Pyramide mit einem Fe-Atom an der Spitze und einem Fünfring $(-\text{Fe}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-)$ als Basis, wobei der Abstand $\text{O}-\text{Fe}1$ mit 283.8 pm zu lang ist, um eine Bindung darzustellen. Die beiden kurzen CC-Abstände, 139.8 und 142.4 pm, deuten auf gewisse Mehrfachbindungsanteile hin, nicht aber der relativ große OC-Abstand von 143.9 pm. Die Größe der Fe-Atome und die damit verbundenen Länge der drei von Fe2 ausgehenden Bindungen in der Pyramide bedingen, daß dieses Fe-Atom weit unterhalb einer gedachten ebenen Pyramidenbasis durch die Atome C1 bis C3 liegt, wie es auch für das O-Atom der Fall ist. Auch die Diaminoborylgruppe ist unterhalb dieser gedachten Basis angeordnet, so daß das eine dem O-Atom verbliebene freie Elektronenpaar bezüglich jener Basis schräg nach oben gerichtet ist. Die beiden



BN-Abstände von 139.7 und 144.2 pm sprechen für eine starke Doppelbindung $\text{B}-\text{N}2$ und eine schwächere $\text{B}-\text{N}1$.

Die Struktur von **3** läßt sich als *arachno*-Cluster mit einem $\text{Fe}_2\text{-C}_3\text{O}$ -Gerüst beschreiben, zu dem das O-Atom drei Elektronen beiträgt. Sie leitet sich vom Dreiecksdodekaeder **A** als der zugehörigen *closo*-Struktur dadurch ab, daß je ein Atom der Konnektivität 4 und 5 herausgenommen wird, so daß sich der mit **3** übereinstimmende *arachno*-Cluster **B** ergibt. – Eine andere Strukturbeschreibung ist die, daß ein zweikerniger Eisenkomplex mit zentraler $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit von einem (Boryloxy)allyl-Rest nach "fly-over"-Manner so koordiniert wird, daß das Fe-Atom 1 trihapto an die Allyl-Einheit und das Fe-Atom 2 jeweils monohapto an das O- und das

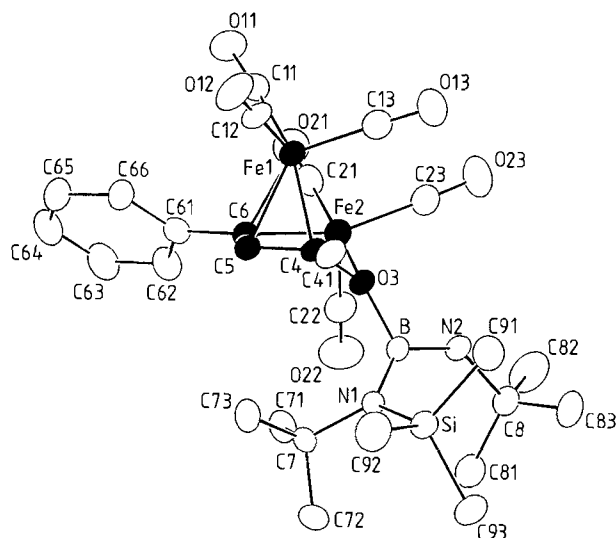
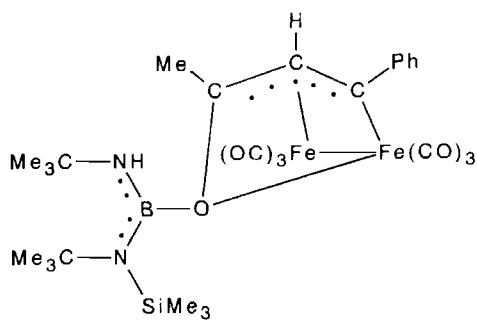
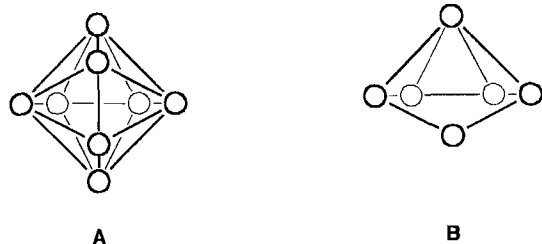


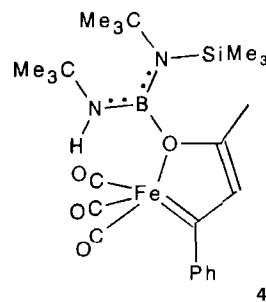
Abb. 1. Molekülstruktur von **3** (Ellipsoide mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [pm], Standardabweichungen in Klammern: Fe1–Fe2 254.22(7), Fe1–C4 209.3(3), Fe1–C5 203.5(4), Fe1–C6 208.9(3), Fe2–O3 206.9(2), Fe2–C6 197.6(4), O3–C4 143.9(4), C4–C5 142.4(5), C5–C6 139.8(5), O3–B 146.7(4), C4–C41 149.1(5), C6–C61 149.7(5), B–N1 144.2(5), B–N2 139.7(5)



3

C1-Atom gebunden sind. Komplexe ähnlichen Typs sind mehrfach beschrieben^[3].

Die Bildung von **3** stellen wir uns so vor, daß zunächst die stärker ungesättigte BN-Bindung von **1** vom Komplex **2** in einer 1:1-Reaktion „oxyhydrogeniert“ wird. Dabei entsteht in 4-Stellung des ursprünglichen 1-Oxabutadiens ein Carben-Zentrum, das zusammen mit dem O-Atom das Fe-Atom koordinativ absättigt. Eine so entstandene hypothetische Zwischenstufe **4** stellt ein Fünfring-Dien



4

dar, das in der Lage ist, das Benzylidenacetone aus einem zweiten Molekül **2** zu vertreiben und die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit als Pyramiden Spitze über dem Fünfring an sich zu binden.

Experimenteller Teil

(\mu-3-((tert-Butylamino)[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]boryl)-2\kappa O-3-methyl-1-phenyl-2\kappa C^1:1(\eta^3)allyl)hexacarbonyl-1\kappa^3 C,2\kappa^3 C-dieisen (3): Zu 0.99 g (3.46 mmol) **2**^[4] in 10 ml Dichlormethan tropft man bei -78°C 0.77 g (3.40 mmol) **1**^[2]. Unter Rühren bringt man die Lösung langsam auf Raumtemp., entfernt die flüchtigen Bestandteile i. Vak., nimmt den Rückstand in 20 ml Hexan auf und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisieren bei -40°C 0.56 g (50%) **3**. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 0.26 (s, 9H, SiMe_3), 1.21, 1.30 (2 s, je 9H, *t*Bu), 2.14 (s, 3H, Me an C4), 2.93 (s, 1H, NH), 5.32 (s, 1H, H an C5), 7.30–7.73 (Ph) (Isomer I); 0.38, 1.26, 1.32, 2.08, 3.06, 5.27 (Isomer II, Multiplizität und Intensitätsverhältnisse wie Isomer I; I und II im Verhältnis 4:1). – $^{11}\text{B-NMR}$ (32.08 MHz, CDCl_3): δ = 26.9. – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): δ = 5.5 (q, SiMe_3), 26.9 (q, Me an C4), 32.0, 33.0 (2 q, *t*Bu), 50.2, 54.3 (2 s, *t*Bu), 85.9 (d, C5), 104.9 (s, C6), 127.1, 128.3, 128.6 (3 d, Ph), 145.3 (s, Ph), 173.4 (C4), 213.8 (s, CO). – Röntgenstrukturanalyse: Kristallgröße $0.4 \times 0.5 \times 0.7 \text{ mm}^3$. Meßtemperatur 25°C . Diffraktometer Enraf-Nonius CAD 4. Mo- K_α -Strahlung. Zelldimension $a = 1536.9(3)$, $b = 1566.7(3)$, $c = 1343.2(6)$ pm, $\beta = 90.75(3)^\circ$, $V = 3.234(3) \text{ nm}^3$, $D_{\text{ber}} = 1.340 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 9.738 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 4$. Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). 3125 unabhängige Reflexe mit $I > 1\sigma(I)$, Meßbereich: $3.0 < \Theta < 22.0^\circ$, 368 verfeinerte Parameter. Strukturlösung nach Patterson. Rechenprogramme SDP, ORTEP. Anisotrope Verfeinerung aller Nicht-H-Atome. Empirische Absorptionskorrektur mit sek. Extinktionskoeffizienten $0.318 \cdot 10^{-8}$. $R = 0.041$, $R_w = 0.042$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57725, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden. – $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{BF}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{Si}$ (652.2): ber. C 49.72, H 5.72, N 4.29; gef. C 49.53, H 5.74, N 4.22.

[1] H. Braunschweig, I. Manners, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1453–1454.

[2] A. M. Brodie, B. F. G. Johnson, P. L. Josty, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2031–2035.

[3] W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Bd. 4, S. 567f.

[4] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3205–3216.

[272/93]