

Journal of Organometallic Chemistry, 131 (1977) 1–22
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIBORYLÄTHYLENVERBINDUNGEN ALS LIGANDEN IN METALLKOMPLEXEN

V *. THIADIBOROLEN-TRICARBONYLEISEN-KOMPLEXE: DARSTELLUNG, STRUKTUR- UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE

WALTER SIEBERT *, ROLAND FULL, JOSEPH EDWIN, KLEMENS KINBERGER
Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge 3550 Marburg (B.R.D.)

und CARL KRÜGER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 4. Oktober 1976)

Summary

3,4-Diethyl-1,2,5-thiadiborolenes (Ia–g, k) and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ react to give stable thiadiborolenetricarbonyliron complexes (IIa–g, k). In IIa the B–I function can be substituted by Me_2NH , Et_2O , AsF_3 , and LiBH_4 to yield IIe, f, h and III, which leads to the synthesis of the unstable ligands 2,5-dihydro- and 2-fluoro-5-iodo-1,2,5-thiadiborolene in IIh and III. Rapid oxidation of IIe occurs with iodine liberating 2,5-bis(methylthio)-1,2,5-thiadiborolene, whereas IIa is only slowly attacked.

From nuclear magnetic resonance (^1H , ^{11}B) and infrared spectroscopic data it is shown that the bonding situation between the ligand and the $\text{Fe}(\text{CO})_3$ fragment is characteristically influenced by the Lewis acidity of the boryl group. The ligand acts as a two-electron acceptor, the complexation is accompanied by the formation of the thiadiborolene dianion.

The X-ray structural analyses of Ie and IIe exhibit a significant shortening of the B–C-bond distances (0.04 Å) upon complexation of the planar 2,5-bis(dimethylamino)-1,2,5-thiadiborolene (Ie). Ie crystallizes in the space group *Pccn* with $a = 5.6274(4)$, $b = 14.9824(9)$, $c = 15.921(1)$ Å and four molecules per unit cell. The tricarbonyliron complex IIe crystallizes in the space group *P1* with $a = 9.0310(8)$, $b = 9.7214(8)$, $c = 11.0198(8)$ Å, $\alpha = 74.598(8)$, $\beta = 89.658(9)$, $\gamma = 74.744^\circ$, and two molecules per unit cell.

* IV. Mitteilung s. Lit. 1

Zusammenfassung

3,4-Diäthyl-1,2,5-thiadiborolene (Ia—g, k) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reagieren zu stabilen Thiadiborolentricarbonyleisen-Komplexen (IIa—g, k). In IIa lässt sich die B—J-Funktion mittels Me_2NH , Et_2O , AsF_3 und LiBH_4 unter Bildung von IIe, f, h und III substituieren, was zur Synthese der instabilen Liganden 2,5-Dihydro- bzw. 2-Fluor-5-jod-1,2,5-thiadiborolen in IIh bzw. III führt. Mit Jod tritt rasche Oxidation von IIe unter Freisetzung von 2,5-Bis(methylthio)-1,2,5-thiadiborolen ein, während IIa nur langsam angegriffen wird.

Aus Kernresonanz (^1H , ^{11}B)- und Infrarot-spektroskopischen Daten folgt, dass die Bindungsbeziehung zwischen Ligand und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment in charakteristischer Weise von der Lewis-Acidität der Borylgruppe beeinflusst wird. Der Ligand wirkt als Zweielektronen-Akzeptor, mit der Komplexbildung geht die Ausbildung des Thiadiborolen-Dianions einher.

Die Röntgenstrukturanalysen von Ie und IIe zeigen eine signifikante Verkürzung der B—C-Abstände (0.04 Å) als Folge der Komplexbildung des planaren 2,5-Bis(dimethylamino)-1,2,5-thiadiborolens (Ie) an. Ie kristallisiert in der Raumgruppe *Pccn* mit $a = 5.6274(4)$, $b = 14.9824(9)$, $c = 15.921(1)$ Å und vier Molekülen in der Elementarzelle. Der Tricarbonyleisen-Komplex IIe kristallisiert in der Raumgruppe *P1* mit $a = 9.0310(8)$, $b = 9.7214(8)$, $c = 11.0198(8)$ Å, $\alpha = 74.598(8)$, $\beta = 89.658(9)$, $\gamma = 74.744(9)^\circ$ und zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Einleitung

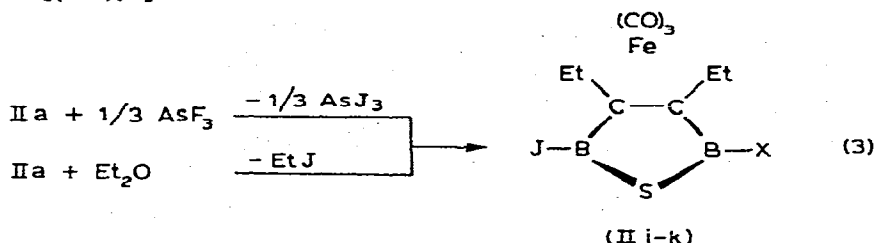
Thioborane besitzen als schwache Lewis-Säuren auch Elektronendonoreigenschaften, so dass sie als Komplexliganden fungieren können. Durch Umsetzung von Tris(acetonitril)-tricarbonylchrom mit Tris(methylthio)boran erhielten Nöth und Schuchardt [2] in geringer Ausbeute den gelben, instabilen Komplex $(\text{CH}_3\text{S})_3\text{B} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$, dessen ^{11}B -NMR-Signal eine bemerkenswerte Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta +41$ ppm im Vergleich zum freien Liganden erfährt. Für den von Vahrenkamp [3] beschriebenen, thermolabilen Komplex $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ wird ein $\Delta\delta$ -Wert von +21 ppm gefunden [4].

Da Thioborane mit einem B : S-Verhältnis < 1 thermisch labile Übergangsmetall-Komplexe bilden [5] bzw. zur Spaltung von B—S-Bindungen neigen [6], lag es nahe, BS-Verbindungen mit einem B : S-Verhältnis > 1 Übergangsmetallcarbonyl-Fragmenten als Liganden zur Verfügung zu stellen.

Durch Umsetzung von 2,9-Dimethyl-benzö-1,2,5-thiadiborolen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ konnten wir einen roten, sublimierbaren Tricarbonyleisen-Komplex erhalten, in dem der Thioboran-Ligand als 4-Elektronendonor fungiert, da auch zwei Elektronen des 6π -Elektronensystems an der Komplexbindung beteiligt sind [6,7]. Die aus spektroskopischen Daten abgeleitete *pentahapto*-Struktur wurde von Krüger und Tsay [7] röntgenographisch bestätigt. Über 3,4-Diäthyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen-Komplexe des Nickels haben wir kürzlich berichtet [8]. Im folgenden werden die Ligandeneigenschaften des 3,4-Diäthyl-1,2,5-thiadiborolens gegenüber dem $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment in Abhängigkeit vom borständigen Substituenten beschrieben und die Bindungsverhältnisse diskutiert.

IIa mit LiBH_4 setzt jedoch eine spontan ablaufende Reaktion Diboran frei. Durch Destillation wird 2,5-Dihydro-3,4-diäthyl-1,2,5-thiadiborolen-tricarbonyleisen IIh als gelbe, extrem luftempfindliche Flüssigkeit erhalten.

Versuche zur Darstellung des Difluor-Derivates aus IIa und AsF_3 im Molverhältnis 3 : 1, 3 : 2 und im Überschuss an AsF_3 ergeben das monofluorierte 2-Fluor-5-jod-1,2,5-thiadiborolen-tricarbonyleisen IIi. Wenn der Anteil des AsF_3 das stöchiometrische Verhältnis (3 : 1) übertrifft, wird neben IIi auch die Bildung von BF_3 als Zeichen der Zersetzung des Liganden beobachtet. Der difluorierte Komplex konnte nicht erhalten werden. Ebenso führt die 1 : 1-Umsetzung von IIa mit Äther zu IIj, während IIk aus 2-Jod-5-methyl-1,2,5-thiadiborolen und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ synthetisiert wurde.



(i) X = F ; (j) X = OEt ; (k) X = Me

Eigenschaften

Die Komplexe IIa-k sind destillierbare bzw. sublimierbare, orangerote bis dunkelrote Verbindungen (s. Tab. 1), die Unterschiede in der thermischen Stabilität aufweisen. Bei geringer Lewis-Acidität der BX-Gruppe im Liganden neigen sie besonders bei Lichteinwirkung zum Zerfall. Die Bis(äthoxy)-Verbindung IIj verändert sich langsam bei Raumtemperatur, beim Schmelzen (45°C) ist Schwarzfärbung und oberhalb 90°C Gasentwicklung (CO) zu erkennen [10]. Unter diesen Bedingungen bleibt IIa unverändert.

Von Interesse ist die Stabilität der Bis(methylthio)-Verbindung IIg, die beim

TABELLE 1
PHYSIKALISCHE DATEN DER KOMPLEXE IIa-k

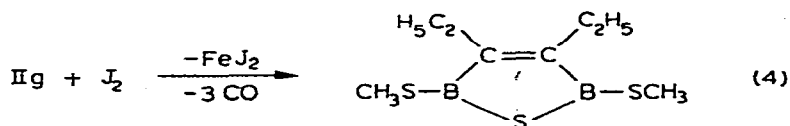
II	X	Siedepunkt (°C/mmHg)	Schmelzpunkt (°C)	Farbe
a	J	90/0.01 ^a	96-98	orangerot
b	Br	64-66/0.02	59-60	gelborange
c	Cl	50/0.05		gelbrot
d	Me	35/0.02	23-25	gelborange
e	NMe ₂	90/0.01 ^a	101-102	dunkelrot
f	OEt	52/0.01	45-46	dunkelrot
g	SMe	115/0.01 ^a	125-126	dunkelrot
h	H	49/1		gelb
i	F, J	42/0.02		gelbrot
j	EtO, J	63-65/0.01		dunkelrot
k	Me, J	80/0.02 ^a	68-70	rot

^a Sublimation.

Schmelzen (125–126°C) geringe Anzeichen von Zersetzung zeigt. Von einer Probe, die innerhalb einer Stunde von 130 auf 160°C erhitzt worden war, konnte 50% des eingesetzten IIg zurückerhalten werden. Dieses Ergebnis erscheint bemerkenswert im Zusammenhang mit negativ verlaufenen Versuchen zur Darstellung des 2,9-Bis(methylthio)benzo-1,2,5-thiaborolen-tricarbonyleisens bei 100–120°C, die nur zu $[\text{CH}_3\text{S}-\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ führten [6].

Wie oben beschrieben, lassen sich im Komplex IIa die Jodatome durch geeignete Agenzien substituieren. So führt die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen Dimethylamin nach Gl. 2 zu IIe. Setzt man Dimethylamin im Überschuss ein, dann erfolgt Zerstörung des Komplexes unter Entwicklung von CO, H₂S und Abscheidung von Eisen. Als Reaktionsprodukte werden neben nichtflüchtigen Anteilen in geringer Menge ein Gemisch aus Bis(dimethylamino)-thiadiborolen (Ie) und einer Substanz mit substituiertem Brückenschwefelatom, wahrscheinlich *cis*-3,4-Bis[bis(dimethylamino)boryl]hexen-3 erhalten.

Bei der Umsetzung von IIa mit Dimethyldisulfan nach Gl. 2 muss das freigesetzte Jod abgefangen werden, da der Komplex IIg von Jod (Gl. 4) oxidativ abgebaut wird. Im Gegensatz dazu wird IIa durch Jod auch bei mehrstündigen Erhitzen nur langsam angegriffen.



Der gelbe Dihydro-Komplex IIh zeigt gegen Sauerstoff eine ausgeprägte Empfindlichkeit: es tritt an Luft augenblicklich Schwarzfärbung ein. Im Vergleich dazu kann die Dimethyl-Verbindung IId, die als einzige der Komplexe IIa–k auch gegenüber Hydrolyse stabil ist, längere Zeit an Luft gehandhabt werden.

Spektroskopische Untersuchungen

¹H-NMR. Die Protonenresonanzspektren der Thiadiborolen-tricarbonyleisen-Komplexe weisen neben den typischen Änderungen in den chemischen Verschiebungen (s. Tab. 2) einen weiteren charakteristischen Unterschied zu den Spektren der freien Liganden auf. Anstelle des reinen Quartetts für die Methylprotonen der 3,4-Diäthyl-thiadiborolene erscheint eine mehr oder weniger komplexe Multipllettstruktur.

Aus dem Molekülmodell geht hervor, dass sich die beiden Methylprotonen H_a und H_b einer Äthylgruppe im Komplex durch Symmetrieoperationen nicht zur Deckung bringen lassen, da die benachbarten Ring-Kohlenstoffatome infolge Ausbildung von Fe–C-Bindungen asymmetrische Zentren darstellen. Die magnetisch nicht mehr äquivalenten Protonen H_a und H_b bilden durch Kopplung untereinander sowie mit den äquivalenten Methylprotonen ein Spin-System höherer Ordnung vom ABX₃-Typ.

Das Erscheinungsbild des vorliegenden AB-Systems, das vom Verhältnis der Kopplungskonstante (*J*) zwischen H_a und H_b und den relativen chemischen Verschiebungen zwischen beiden Kernen ($\nu_0\delta$) bestimmt wird, lässt sich bei kleinen *J*/ $\nu_0\delta$ -Quotienten in einfacher Näherung nach den Regeln erster Ordnung analysieren. Die erhaltenen 16 Linien gestatten es, aus der Bestimmung der Zentren

TABELLE 2

¹H- UND ¹¹B-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IIa-k UND LIGANDEN ^a

II(I)	X	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)^c$	$\delta(\text{C}-\text{CH}_2)^d$	$\delta(\text{B}-\text{X})$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\Delta\delta(^{11}\text{B})$
a	J	1.28(1.12)	2.3(2.51)		13.2(66.0) ^e	52.8
b	Br	1.27(1.07)	2.3(2.46)		23.5(65.4)	41.9
c	Cl	1.26(1.04)	2.3(2.39)		26.5(66.4)	39.9
d	Me ^b	1.12(0.96)	2.0(2.24)	0.94(1.03)	27.8(66.0)	38.2
e	NMe ₂	1.24(0.99)	2.3(2.40)	2.79(3.02)	26.7(42.0)	15.3
f	OEt	1.14(0.88)	2.1(2.16)	3.76(4.16, Q) 1.22(1.26, T)	27.3(47.6)	20.3
g	SMe	1.22(1.04)	2.2(2.30)	2.12(2.46)	32.0(65.8)	33.8
h	H	1.24 ^g	2.1	4.16	16.1 ^f	
i	F, J	1.23; 1.29 ^g	2.2		29.6; 7.6	
j	EtO, J	1.16; 1.20 ^g	2.2	3.78(Q) 1.24(T)	31.1; 8.0	
k	Me, J	1.28(1.25) 1.16(1.05)	2.3(2.64) (2.40)	0.96(1.28)	29.7(70.5) ^h 11.9(47.1) (12.5)	

^a ¹H-NMR (δ ppm) in CDCl₃ gegen TMS, ¹¹B-NMR (δ , ppm) in CCl₄ gegen BF₃ · OEt₂ ext., positive δ -Werte geben Tieffeldverschiebungen rel. zum Standard an; δ -Werte der Liganden in Klammern. ^b In C₆D₆. ^c Triplett. ^d Multiplett (Quartett). ^e In C₇H₈ bei 90°C. ^f Dublett, J 150 Hz. ^g Freier Ligand nicht stabil. ^h In C₇D₈.

von vier sich überlagernden Quartetts die Lage der vier AB-Linien und somit J und $\nu_0\delta$ zu ermitteln.

Wie Fig. 1 zeigt, lässt sich das Multiplett der Methylen-Protonen von IIb in vier deutlich unterscheidbare Quartetts (J 7.8 Hz) separieren. Der Abstand der Linien liefert im vorliegenden Beispiel eine Kopplungskonstante von 13.4 Hz für die Protonen H_a und H_b. Die relative chemische Verschiebung im AB-System wird zu $\nu_0\delta$ 33.8 Hz berechnet. Daraus ergibt sich ein $J/\nu_0\delta$ -Verhältnis von ungefähr 1 : 2.5.

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, bleibt die Kopplungskonstante in allen Thiadi-

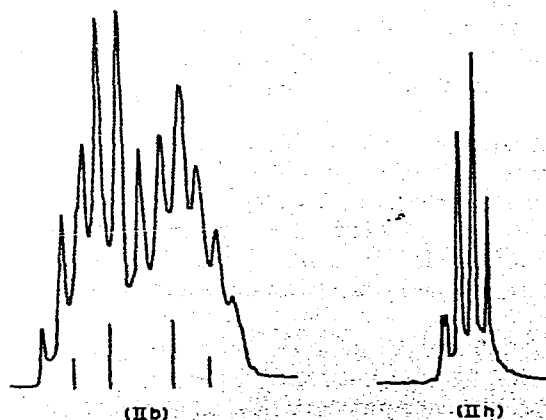


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektren der Methylenprotonen des 3,4-Diäthyl-2,5-dibrom-1,2,5-thiadiborolen-(IIb) und 3,4-Diäthyl-2,5-dihydro-1,2,5-thiadiborolens-tricarbonyleisen-tricarbonyleisens (IIh).

TABELLE 3

KOPPLUNGSKONSTANTEN UND $\nu_0\delta$ -WERTE DER METHYLEN-PROTONEN H_a UND H_b IN $(C_2H_5)_2C_2(BX)_2S \cdot Fe(CO)_3^a$

	X			
	J	Br	Cl	CH ₃
J	13.1	13.4	12.9	12.8
$\nu_0\delta$	31.7	33.8	31.4	18.4

^a Angaben in Hz.

borolen-tricarbonyleisen-Komplexen nahezu konstant. Sie beträgt ca. 13 Hz. Unterschiedliche Werte ergeben sich jedoch für die Differenzen der chemischen Verschiebungen von H_a und H_b bei wechselnden Substituenten am Thiadiborolen-Liganden. Während innerhalb der Reihe der Halogen-Derivate nur geringe Abweichungen festzustellen sind, wird $\nu_0\delta$ beim Übergang zur Methylverbindung stark erniedrigt. Den kleinsten $\nu_0\delta$ -Wert liefert der Dihydro-thiadiborolen-tricarbonyleisen-Komplex IIh, dessen Resonanzlinien für die Methylen-Protonen aufgrund eines grossen $J/\nu_0\delta$ -Quotienten nicht mehr in der obigen Weise analysiert werden können (s. Fig. 1).

Für die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von H_a und H_b sollten im wesentlichen zwei Effekte verantwortlich sein. Wie aus den erhaltenen Daten klar hervorgeht (Tab. 3), werden die differierenden $\nu_0\delta$ -Werte durch die Änderung der Substituenten am Bor hervorgerufen. Es muss angenommen werden, dass der Einfluss des B-Substituenten selbst, wahrscheinlich durch seinen jeweiligen Anisotropie-Effekt, die chemische Verschiebung beeinflusst. Andererseits finden auch in Abhängigkeit vom B-Substituenten unterschiedliche elektronische Wechselwirkungen zwischen dem Thiadiborolen-Ring und dem Eisenatom statt, die zu einer unterschiedlichen Beeinflussung der Abschirmung der Methylen-Protonen beitragen sollten.

Im ¹H-NMR-Spektrum von IIh wird das erwartete 1 : 1 : 1 : 1-Quartett für B—H (¹B, $I = 3/2$) nicht gefunden. Bei Bor-Entkopplung tritt es als breites Singulett bei 4.10 ppm auf.

Die chemische Verschiebung der Methyl-Protonen der Äthylgruppen zeigt eine Tieffeld-Verschiebung um durchschnittlich 0.20 ppm für die Komplexe im Vergleich zu den entsprechenden freien Thiadiborolen-Derivaten. Darin erkennt man den verstärkten induktiven Effekt der Äthylgruppen als Folge der Entschirmung der olefinischen C-Atome durch die Beteiligung des π -Elektronen-paares an der Metall-Kohlenstoff-Bindung. In Übereinstimmung damit weisen die ¹³C-Resonanzen der Äthyl-Kohlenstoffatome im Dimethylthiadiborolen eine Verschiebung des CH₃-C-Signals um 2 ppm nach tieferem Feld beim Übergang zu dem entsprechenden Eisen-Komplex auf. Die Carbonyl-C-Atome ergeben ein Signal bei 210.4 ppm. Die Erhöhung der Elektronendichte an den Boratomen durch die Komplexierung zeigt sich in der Hochfeldverschiebung der B—CH₃- und der B—N(CH₃)₂-Protonen.

Auf der Grundlage von ¹H-NMR-Tieftemperaturexperimenten lässt sich in IIe die Energiebarriere der Rotation um die B—N-Bindung zu 10.3 kcal mol⁻¹ bestimmen.

¹¹B-NMR. Einen eindrucksvollen Beweis für die Wechselwirkungen der Boratome mit Metall-d-Elektronen erbringen die starken Hochfeldverschiebungen der ¹¹B-Kernresonanzsignale. Dabei werden nahezu Werte erreicht, wie sie für vierbindige Bor-Verbindungen auftreten. Eine Umhybridisierung nach sp^3 ist jedoch aufgrund der Kristallstrukturanalysen des Benzo-thiadiborolen-tricarbonyleisens auszuschliessen [7]. Da neben der Polarität, die aus dem σ -Bindungsanteil resultiert, und Nachbargruppeneffekten vor allem Änderungen im π -Bindungsbereich die magnetische Abschirmung der ¹¹B-Kerne entscheidend beeinflussen [11], reflektiert der hohe Abschirmungsgewinn der Boratome in den Komplexen starke π -Wechselwirkungen.

Nimmt man die Differenz der ¹¹B-chemischen Verschiebungen zwischen den Komplexen und den entsprechenden freien Thiadiborolen-Liganden ($\Delta\delta(^{11}\text{B})$ in Tab. 2) in einfacher Näherung als Mass für die Akzeptorstärke der Boratome, so ergibt sich eine direkte Abhängigkeit zwischen $\Delta\epsilon(^{11}\text{B})$ und der Lewis-Acidität der jeweiligen Boryl-Gruppe: mit zunehmender Lewis-Acidität steigt das Akzeptorvermögen der Boratome gegenüber Metallelektronen. Die Zunahme der Lewis-Acidität und von $\Delta\delta(^{11}\text{B})$ entspricht folgender Reihe der Bor-Substituenten:



Die ¹¹B-Resonanz des Dihydrothiadiborolen-tricarbonyleisens (IIh) erscheint erwartungsgemäss als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 150 Hz. Ii-k zeigen entsprechend der unsymmetrischen Substitution zwei ¹¹B-Kernresonanzsignale. Aufgrund der Erfahrungswerte von BJ- und BF-Verbindungen sowie anhand der Signalbreite in Ii, die durch Kopplung mit dem ¹⁹F-Kern beeinflusst wird, muss das Signal bei höherem Feld dem Jod-substituierten B-Atom zugeordnet werden. Dieses ist gegenüber dem Dijodthiadiborolen-Komplex um ≈ 5 ppm hochfeldverschoben. Die Zuordnung in IiJ und IiK erfolgte analog zu Iii. Das ¹⁹F-Resonanzsignal von Iii findet sich bei 149.5 ppm. Dieser Wert ist weniger charakteristisch für dreifach- als für vierfach-koordinierte Fluor-Borane. Ähnliche chemische Verschiebungen werden auch von Timms [12] für die Fluorboran-Komplexe $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{B}_2\text{F}_2)_2\text{Ni}$ mit 142.7 ppm und $(\text{C}_4\text{Me}_4\text{B}_2\text{F}_2)\text{Ni}(\text{CO})_2$ mit 144.8 ppm gefunden. Sie werden als Indiz für eine hohe Elektronendichte an den Bor- und Fluoratomen gewertet.

Infrarotspektren: Im Bereich der CO-Valenzschwingungen zeigen die Thiadiborolen-tricarbonyleisen-Komplexe, mit Ausnahme des Amino-Derivates, drei Banden, die in C_2Cl_4 -Lösung beobachtet werden. Dies legt nahe, dass in den Komplexen die Entartung der E-Schwingung aufgehoben ist.

Damit wäre eine Störung der lokalen C_{3v} -Symmetrie mit Übergang nach C_s -Symmetrie angezeigt, für die weniger der Einfluss der C_{2v} -Symmetrie des Liganden auf die Gesamtsymmetrie des Moleküls, als vielmehr elektronische Faktoren im Thiadiborolen-Ring mit seinen unterschiedlichen Donor- und Akzeptor-Positionen verantwortlich gemacht werden sollten. Tabelle 4 zeigt die beträchtliche Auswirkung der B-Substituenten auf die Lage der CO-Banden, die einen Bereich von ca. 40 Wellenzahlen für die A_1 -Schwingung umfasst.

Nimmt man in Anlehnung an Aromatenkomplexe [13] vor allem die Position der symmetrischen A_1 -Schwingung als ein Mass für den Elektronendonorcharakter

TABELLE 4
 INFRAROT-DATEN ($\nu(\text{CO})$ UND $\nu(\text{C}=\text{C})$)^a DER KOMPLEXE IIa–k

II	X	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
e	NMe ₂	2034, 1966	
f	OEt	2048, 1981–1978	
g	SCH ₃	2056, 2000, 1998	
d	Me	2058, 2000, 1993	1470(1535) ^b
j	EtO, J	2063, 2007, 1997	
a	J	2066, 2013, 2000	1470(1536)
h	H	2067, 2013, 2001	
i	F, J	2073, 2022, 2007	1466
c	Cl	2074, 2024, 2009	1465(1557)
b	Br	2075, 2027, 2012	1467(1548)

^a cm⁻¹, in C₂Cl₄. ^b $\nu(\text{C}=\text{C})$ der Liganden.

ter der Nicht-CO-Liganden, so ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Natur des Bor-Substituenten und der Donor-Stärke des Thiadiborolens. Sieht man zunächst vom Wasserstoff-Derivat IIh und den Halogen-Verbindungen ab, so erkennt man, das mit zunehmendem induktivem bzw. mesomerem Einfluss des B-Substituenten in Übereinstimmung mit der abnehmenden Lewis-Acidität der jeweiligen Boryl-Gruppe der Donorcharakter des Liganden erhöht wird.

Bei den Halogen-Derivaten zeigt sich, dass neben der Lewis-Acidität vor allem die Elektronegativität des Halogenatoms die Lage der A₁-Bande beeinflusst und teilweise zur Überlagerung beider Effekte führt. Die Erkenntnis, dass der Donorcharakter des Thiadiborolen-Liganden mit abnehmender Elektronegativität des Bor-Halogen-Substituenten steigt, wird durch folgende Befunde belegt:

- (a) Das Jod- und das H-Derivat besitzen bei fast gleichen Elektronegativitäts-Werten nahezu identische CO-Frequenzen.
 (b) Der Austausch eines Jodatoms im Dijodthiadiborolen-Komplex gegen ein elektronegativeres Fluoratom führt zu einem Anstieg von $\nu(\text{CO})$ um 7 Wellenzahlen.

Bemerkenswert erscheint auch die Tatsache, dass die Amino-Verbindung keine Aufspaltung der längerwelligen CO-Bande zeigt. Offensichtlich bleibt in diesem Falle die ansonsten registrierte Störung der lokalen C_{3v}-Symmetrie der Fe(CO)₃-Gruppe aus. Dies bedeutet, dass die Symmetrierniedrigung von der Borylgruppe ausgelöst wird, wobei die Störung offenbar mit der Lewis-Acidität zunimmt.

Die Funktion der Doppelbindung als π -Donator wird durch die Erniedrigung von $\nu(\text{C}=\text{C})$ um bis 90 cm⁻¹ in den Tricarbonylisen-Komplexen deutlich. Die symmetrische C=C-Streckschwingung des 1,4-Diborin-Systems wird durch Koordination an eine Fe(CO)₃-Gruppe um ca. 100 cm⁻¹ nach kleineren Wellenzahlen verschoben und liegt mit 1474 cm⁻¹ im $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bereich der Thiadiborolen-Komplexe [12]. Ohne wesentlichen Einfluss bleibt die Komplexierung auf die CH-Valenzschwingungen und die BX-Streckschwingungen (X = *exo*-cycl. B-Substituent) des Thiadiborolens. Das IR-Spektrum des Dihydrothiadiborolen-tricarbonylisen enthält als charakteristische, sehr starke Bande eine Absorption bei 2564 cm⁻¹, die in Übereinstimmung mit den Schwingungsspektren von Carboran-Übergangsmetall-Komplexen, beispielsweise (π -C₂B₃H₇)Fe(CO)₃ (2569 cm⁻¹)

TABELLE 5

MASSENSPEKTREN (m/e) DER THIADIBOROLEN-TRICARBONYL-EISEN-KOMPLEXE (IIa-k) (70 eV)

Fragment	X	J (IIa)	Br (IIb)	Cl (IIc)	Me (IId)	NMe ₂ (IIe)	OEt (IIf)	SMe (IIg)	H (IIh)	H (IIh) ^a	F, J (IIi)	OEt, J (IIj)	Me, J (IIk)
M ⁺		530	438	346	306	364	366	370	278	278	422	448	418
[M-CO]		(4)	(17)	(7)	(5)	(6)	(10)	(1)	(13)	(100)	(76)	(2)	(19)
		502	410	318	278	336	338	342	250	250	394	420	390
[M-2CO]		(22)	(11)	(6)	(5)	(12)	(13)	(2)	(11)	(40)	(81)	(4)	(25)
		474	382	290	250	308	310	314	222	222	356	392	362
[M-3CO]		(40)	(74)	(46)	(36)	(99)	(99)	(8)	(100)	(12)	(98)	(16)	(62)
		446	354	262	222	280	282	286	194	194	338	364	334
[M-3CO-X]		(100)	(89)	(100)	(74)	(100)	(100)	(19)	(98)	(23)	(100)	(18)	(100)
		319											207
		(10)											(40)
[M-3CO-C ₂ H ₄]					194	252	254		166	166	310		
					(33)	(84)	(33)		(97)	(15)	(10)		
HX ⁺		128	82	36								128	128
		(10)	(59)	(14)								(7)	(6)
X ⁺			81					47				127	127
			(20)					(100)				(4)	(4)
Fe ⁺		56		56	56				56	56	56	56	56
		(6)		(10)	(11)				(32)	(39)	(87)	(8)	(10)
CO ⁺		28		28	28				28	28	28	28	28
(C ₂ H ₄) ⁺		(77)	(94)		(100)				(13)		(75)	(8)	(32)
C ₂ H ₃ ⁺		27	27								27		
		(13)	(20)								(10)		

Weitere Fragmente treten auf bei:

- IIa: 65 (C₂H₅Fe, C₄H₉S⁺, 70); 43 (C₃H₇⁺, 100).
 IIb: 360 (Br, 91 Br, 79 Br, 100); 136 (C₆H₁₀B₂S⁺, 26); 107 (C₄H₅B₂S⁺, 17); 57 (C₄H₉⁺, 25); 55 (C₄H₇⁺, 73); 43 (C₃H₇⁺, 90); 41 (C₃H₅⁺, 93).
 IIc: 278 (M-3CO-2H), 100; 264 (M-3CO-CH₄), 100; 250 (M-3CO-C₂H₆), 10.
 IId: 268 (M-3CO-CH₄), 86).
 IIe: 276 (M-2H), 53; 251 (M-2CO-H), 12; 136 (C₆H₁₀B₂S⁺, 5); 82 (C₆H₁₀⁺, 5).
 IIh: 210 (M-3CO-H), 69; 183 (Fe⁺, 92), 152 (C₄H₅BF₆S⁺, 17), 124 (C₂BHF₆S⁺, 9); 84 (C₄H₆BF⁺, 24); 65 (C₄H₆B⁺, 65); 45 (C₂H₂F⁺, 20).
 IIi: 335 (M-3CO-C₂H₅), 6; 208 (M-3CO-J-C₂H₅), 60; 26 (C₂H₂, 100).
 IIk: 530 (IIa, 1); 306 (IIc, 2); 120 (FeS₂⁺, 7); 55 (36).
 IIl: 224 (M-3CO-CH₃SC₂H₃), 12.

9,20 eV.

einer terminalen BH-Valenzschwingung zugeordnet werden muss [14].

Massenspektren. Die Molekulargewichte der dargestellten Komplexe wurden massenspektroskopisch ermittelt. Die Molekülionen treten in allen Fällen mit unterschiedlichen relativen Intensitäten auf. Als dominierenden Zerfallsweg beobachtet man die sukzessive Abspaltung der drei CO-Gruppen. Den intensivsten Peak des Spektrums liefert in der Regel das Fragmention $\{LFe\}^+$ (L = Thiadiborolen-Derivat, I). Bemerkenswert erscheint auch die Tatsache, dass in allen Massenspektren weder das Fragmention L^+ des Thiadiborolen-Liganden, noch die für die unkomplexierten Thiadiborolen-Derivate erhaltenen Fragmentierungsschemata gefunden werden.

Die Fragmentierung verläuft daher unter Erhaltung der Thiadiborolen-Metall-Bindung, ausgehend von $\{LFe\}^+$. Dieser Befund kann als weiteres Indiz für eine intensive Thiadiborolen-Metall-Wechselwirkung gewertet werden.

Strukturanalysen

Einen Einblick in die Wechselwirkungen des $Fe(CO)_3$ -Fragments mit dem Thiadiborolen-Ring erlaubt die Strukturanalyse von Bis(dimethylamino)thiadiborolen-tricarbonyleisen, da zu einem direkten Vergleich der Bindungsabstände auch die Molekülstruktur des freien Liganden vorliegt.

Strukturbeschreibung

Wesentliches Strukturmerkmal von Ie ist eine kristallographisch bedingte C_2 -

TABELLE 6

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON 3,4-DIÄTHYL-2,5-BIS(DIMETHYLAMINO)-1,2,5-THIADIBOROLEN (Ie) SOWIE 3,4-DIÄTHYL-2,5-BIS(DIMETHYLAMINO)-1,2,5-THIADIBOROLEN-TRICARBONYLEISEN (IIe)

Ie	IIe
$C_{10}H_{22}B_2N_2S$	$C_{13}H_{22}B_2FeN_2O_3S$
Mol.-Masse: 22398	Mol.-Masse: 363.90
Farblose Kristalle aus Cyclohexan	Rote Kristalle aus Hexan
$a = 5.6274(4) \text{ \AA}$	$a = 9.0310(8) \text{ \AA}$
$b = 14.9824(9) \text{ \AA}$	$b = 9.7214(8) \text{ \AA}$
$c = 15.921(1) \text{ \AA}$	$c = 11.0198(8) \text{ \AA}$
	$\alpha = 74.598(8)^\circ$
	$\beta = 89.658(9)^\circ$
	$\gamma = 74.744(9)^\circ$
$V = 1342.4 \text{ \AA}^3$	$V = 899.7 \text{ \AA}^3$
$Z = 4$	$Z = 2$
$D_x = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$	$D_x = 1.36 \text{ g cm}^{-3}$
Raumgruppe $Pccn$	Raumgruppe $P1$
Enraf-Nonius-Diffraktometer CAD-4	
Wellenlänge Cu- K_α 1.54178 Å	Wellenlänge Mo- K_α 0.71069 Å
Nickel-Filter	mit Graphit-Monochromator
3059 Reflexe hkl und $\bar{h}\bar{k}l$ gemessen, und zu 1367 Reflexen hkl gemittelt, davon 596 als unbeobachtet ($I/\sigma(I) < 2.0$) klassifiziert	3369 Reflexe hkl , $\bar{h}kl$, $h\bar{k}l$ und $\bar{h}\bar{k}l$ gemessen, davon 382 als unbeobachtet klassifiziert ($I/\sigma(I) < 2.0$)
Struktur mit direkten Methoden ermittelt und anisotrop (H-Atome isotrop) zu $R = 0.048$ ($R_w = 0.048$) verfeinert ^a	Struktur mit direkten Methoden ermittelt und anisotrop (einschliesslich H-Positionen) bis zu $R = 0.027$ ($R_w = 0.041$) verfeinert ^a

^a Zur Mess- und Rechenmethode s. [16]. Listen der Strukturamplituden sind auf Wunsch vom Autor (C.K.) erhältlich.

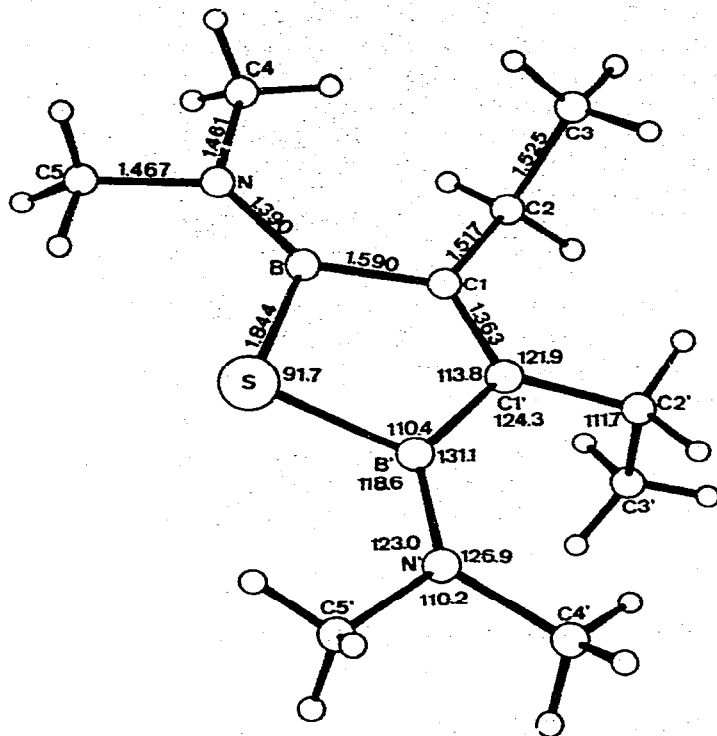


Fig. 2. Die Struktur des Bis(dimethylamino)thiadiborolens (Ie), mit Bindungsabständen (Å).

Achse durch S sowie den Mittelpunkt der Doppelbindung (C(1)—C(1')) (s. Fig. 2). Der fünfgliedrige Heterocyclus ist (± 0.005 Å) planar, wobei sich sowohl Atom C(2) der Äthylgruppe wie auch die N-Atome innerhalb der Fehlergrenzen auf dieser Ebene befinden. Bindungsabstände und Winkel entsprechen den zu erwartenden Werten.

Durch Komplexbildung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit lassen sich folgende Änderungen der Ligandengeometrie beobachten:

TABELLE 7
BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND WINKEL ($^\circ$) VON Ie

S—B	1.844(4)	C(1)—C(2)	1.517(4)
B—N	1.390(5)	C(2)—C(3)	1.525(6)
B—C(1)	1.590(4)	N—C(4)	1.461(6)
C(1)—C(1')	1.363(4)	N—C(5)	1.467(7)
B—S—B'	91.7(2)	C(4)—N—C(5)	110.2(4)
S—B—C(1)	110.4(2)	B—N—C(5)	123.0(3)
S—B—N	118.6(2)	B—N—C(4)	126.9(3)
N—B—C(1)	131.1(3)	C(2)—C(1)—C(1')	121.9(3)
B—C(1)—C(1')	113.8(2)	C(1)—C(2)—C(3)	111.7(3)
B—C(1)—C(2)	124.3(3)		

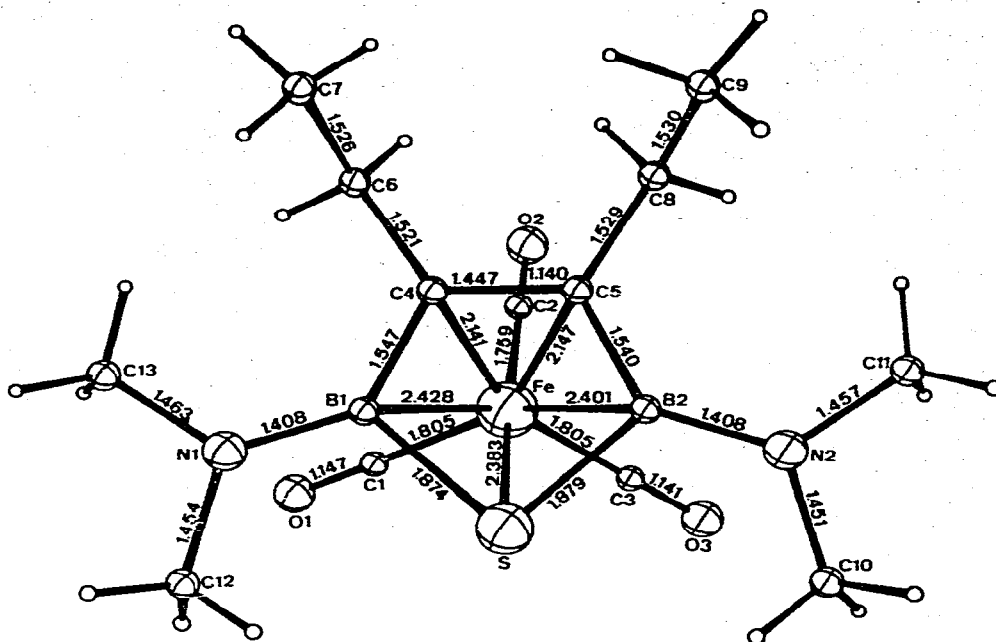


Fig. 3. Die Struktur des Bis(dimethylamino)thiadiborolen-tricarbonylisen (IIe), mit Bindungsabständen (Å).

1. Aufweitung der C=C-Bindung (1.363 → 1.447 Å) wie auch der B—S-Bindungen (1.844 → 1.876 Å), jedoch eine Verkürzung der B—C-Bindungen (1.590 → 1.545 Å). Der B—S-Abstand im Komplex IIe lässt sich zwischen B—S-Abstände in Thioboranen (sp^2 -hybridisiertes Bor) und B—S-Abständen mit tetraedrischem Bor (B—S: 1.93–1.96 Å) einordnen [15].

2. Aufhebung der Planarität des 5-Ringes, bedingt durch geringfügige Umhybridisierung der Bor-Atome wie auch der ringständigen C-Atome von sp^2 nach

(Fortsetzung s. S. 17)

TABELLE 8
BINDUNGSABSTÄNDE (Å) VON IIe

Fe—B(1)	2.428(2)	B(1)—N(1)	1.408(2)
Fe—B(2)	2.401(2)	B(2)—N(2)	1.408(3)
Fe—S	2.383(1)	C(1)—O(1)	1.147(3)
Fe—C(1)	1.805(2)	C(2)—O(2)	1.140(3)
Fe—C(2)	1.759(2)	C(3)—O(3)	1.141(3)
Fe—C(3)	1.805(2)	C(4)—C(6)	1.521(2)
Fe—C(4)	2.141(2)	C(5)—C(8)	1.529(3)
Fe—C(5)	2.147(2)	C(6)—C(7)	1.526(3)
S—B(1)	1.874(2)	C(8)—C(9)	1.530(3)
S—B(2)	1.879(2)	N(1)—C(12)	1.454(3)
B(1)—C(4)	1.547(3)	N(1)—C(13)	1.463(2)
B(2)—C(5)	1.540(3)	N(2)—C(10)	1.451(3)
C(4)—C(5)	1.447(2)	N(2)—C(11)	1.457(3)

TABELLE 9
WINKEL (°) VON He

S-Fe-B(1)	45.9(1)	B(1)-S-B(2)	93.6(1)
S-Fe-B(2)	46.3(1)	S-B(1)-C(4)	106.6(1)
B(1)-Fe-B(2)	69.0(1)	S-B(1)-N(1)	118.3(1)
B(1)-Fe-C(4)	39.0(1)	S-B(2)-C(5)	106.4(1)
B(1)-Fe-C(5)	66.3(1)	S-B(2)-N(2)	118.1(1)
C(4)-Fe-C(5)	39.4(1)	N(1)-B(1)-C(4)	134.8(2)
B(2)-Fe-C(4)	67.2(1)	N(2)-B(2)-C(5)	135.3(2)
B(2)-Fe-C(5)	39.1(1)	B(1)-C(4)-C(5)	114.1(1)
C(1)-Fe-C(2)	94.3(1)	B(1)-C(4)-C(6)	123.6(1)
C(1)-Fe-C(3)	106.6(1)	C(5)-C(4)-C(6)	122.0(1)
C(2)-Fe-C(3)	91.9(1)	C(4)-C(5)-C(8)	121.0(2)
Fe-S-B(1)	68.3(1)	B(2)-C(5)-C(4)	115.3(1)
Fe-S-B(2)	67.4(1)	B(2)-C(5)-C(8)	123.4(2)
Fe-C(4)-B(1)	80.6(1)	B(1)-N(1)-C(12)	122.9(2)
Fe-C(4)-C(5)	70.5(1)	B(1)-N(1)-C(13)	124.4(2)
Fe-B(1)-C(4)	60.5(1)	C(12)-N(1)-C(13)	111.8(2)
Fe-B(1)-S	65.8(1)	C(10)-N(2)-C(11)	111.3(2)
Fe-B(2)-S	66.3(1)	B(2)-N(2)-C(10)	123.0(2)
Fe-B(2)-C(5)	61.5(1)	B(2)-N(2)-C(11)	124.7(2)
Fe-C(5)-B(2)	79.4(1)	C(4)-C(6)-C(7)	113.0(2)
Fe-C(5)-C(4)	70.1(1)	C(5)-C(8)-C(9)	111.3(2)
Fe-C(1)-O(1)	177.7(2)		
Fe-C(2)-O(2)	179.2(2)		
Fe-C(3)-O(3)	178.2(2)		

TABELLE 10
ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN (X 10 000) VON Fe

Atom	x	y	z
S	2500(1)	2500(1)	335(1)
N	6037(5)	1333(1)	-212(1)
B	4267(7)	1918(2)	-471(1)
C(1)	3418(5)	2204(1)	-1385(1)
C(2)	4482(8)	1848(2)	-2193(2)
C(3)	3361(11)	962(2)	-2450(2)
C(4)	7598(12)	803(3)	-749(3)
C(5)	6642(12)	1190(4)	673(2)
H(2A)	6274(65)	1725(21)	-2143(19)
H(2B)	4149(50)	2262(16)	-2669(15)
H(3A)	3972(62)	764(19)	-2990(19)
H(3B)	3424(63)	528(23)	-1978(21)
H(3C)	1583(83)	1060(24)	-2571(21)
H(4A)	7113(71)	825(23)	-1353(24)
H(4B)	9273(80)	958(23)	-671(22)
H(4C)	7627(85)	194(30)	-588(21)
H(5A)	6355(66)	606(25)	812(21)
H(5B)	5706(71)	1571(25)	1019(22)
H(5C)	8101(99)	1444(30)	887(29)

TABELLE 11
THERMISCHE PARAMETER (X 1000) VON Ic

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
S	79	89	40	-8	0	0
N	65	66	61	-10	-2	10
B	72	53	48	-20	4	2
C(1)	74	51	41	-18	5	-2
C(2)	94	66	47	-7	7	4
C(3)	121	67	60	-8	1	-13
C(4)	84	77	101	6	-5	-2
C(5)	97	100	73	-9	-13	25
H(2A)	68					
H(2B)	49					
H(3A)	71					
H(3B)	89					
H(3C)	86					
H(4A)	94					
H(4B)	87					
H(4C)	104					
H(5A)	87					
H(5B)	92					
H(5C)	128					

TABELLE 12
ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN (X 10 000) VON IIc

Atom	x	y	z
Fe	4233(1)	2108(1)	2000(1)
S	2866(1)	4631(1)	1075(1)
N(1)	2589(1)	4860(1)	3576(1)
N(2)	1697(1)	3511(1)	-723(1)
B(1)	2457(2)	3986(2)	2770(1)
B(2)	1985(2)	3302(2)	576(1)
O(1)	6436(1)	2628(2)	3679(1)
O(2)	5054(2)	-1064(1)	3148(1)
O(3)	5829(2)	1693(2)	-267(1)
C(1)	5584(2)	2449(2)	3007(1)
C(2)	4740(2)	183(2)	2702(1)
C(3)	5197(2)	1875(2)	600(1)
C(4)	2152(1)	2453(1)	2954(1)
C(5)	1870(1)	2115(1)	1789(1)
C(6)	1992(2)	1444(2)	4235(1)
C(7)	406(3)	1897(3)	4728(2)
C(8)	1328(2)	751(2)	1795(2)
C(9)	-426(2)	1135(2)	1638(2)
C(10)	2129(3)	4649(2)	-1689(1)
C(11)	1212(3)	2475(3)	-1266(2)
C(12)	3014(2)	6245(2)	3147(2)
C(13)	2604(3)	4372(2)	4952(1)
H(6A)	2842(24)	1464(22)	4839(18)
H(6B)	2236(23)	445(22)	4221(18)
H(7A)	374(30)	1443(29)	5554(23)
H(7B)	141(28)	2929(27)	4693(22)
H(7C)	-304(28)	1765(28)	4256(22)
H(8A)	1786(23)	293(21)	1164(18)
H(8B)	1667(24)	-72(23)	2616(18)
H(9A)	-770(34)	349(33)	1563(26)
H(9B)	-918(28)	1984(27)	912(23)
H(9C)	-877(29)	1579(28)	2362(24)
H(10A)	2275(29)	5418(30)	-1429(24)

Fortgesetzt

TABELLE 12 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z
H(10B)	2966(30)	4303(29)	-2115(24)
H(10C)	1270(30)	5090(28)	-2362(23)
H(11A)	2112(30)	1962(29)	-1541(22)
H(11B)	416(30)	3068(28)	-1989(23)
H(11C)	594(29)	1927(28)	-791(23)
H(12A)	2794(25)	6663(24)	2311(20)
H(12B)	2516(29)	6914(28)	3619(23)
H(12C)	4102(28)	6071(26)	3166(21)
H(13A)	2148(29)	3554(28)	5251(23)
H(13B)	2084(31)	5201(30)	5274(25)
H(13C)	3773(32)	3868(31)	5383(25)

TABELLE 13

THERMISCHE PARAMETER (X 1000) VON He

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe	41	42	48	-10	3	-12
S	67	38	43	-19	6	-8
N(1)	61	49	48	-15	0	-20
N(2)	78	59	46	-5	-6	-19
B(1)	42	41	42	-9	1	-10
B(2)	51	41	51	-5	-1	-17
O(1)	64	122	109	-31	-14	-45
O(2)	100	48	114	2	-19	-1
O(3)	109	114	85	-14	44	-39
C(1)	46	68	68	-16	5	-23
C(2)	52	52	71	-4	-6	-13
C(3)	61	62	67	-7	12	-20
C(4)	40	38	45	-8	3	-8
C(5)	40	36	54	-9	-1	-14
C(6)	70	48	51	-17	9	-4
C(7)	82	96	76	-37	31	-10
C(8)	61	43	80	-18	0	-23
C(9)	66	83	127	-39	5	-46
C(10)	138	76	46	-18	-1	-9
C(11)	100	109	68	-28	-8	-49
C(12)	104	62	76	-41	6	-31
C(13)	111	70	48	-21	-3	-23
H(6A)	68					
H(6B)	67					
H(7A)	102					
H(7B)	98					
H(7C)	92					
H(8A)	62					
H(8B)	69					
H(9A)	121					
H(9B)	88					
H(9C)	100					
H(10A)	99					
H(10B)	98					
H(10C)	99					
H(11A)	100					
H(11B)	105					
H(11C)	98					
H(12A)	79					
H(12B)	97					
H(12C)	86					
H(13A)	99					
H(13B)	108					
H(13C)	119					

sp^3 . Die maximalen Abweichungen von planaren (sp^2) Anordnungen an C und B betragen lediglich 0.04 Å; trotzdem ergibt sich ein Diederwinkel zwischen den Ebenen B—S—B und B—C—C—B von 161.4°. Definiert man die Ebene durch die Atome S, C(4) und C(5), so liegen die Atome B(1) und B(2) 0.19 bzw. 0.25 Å über, das Fe-Atom jedoch 1.739 Å unter dieser Ebene. Die signifikante Verkürzung der B—C-Abstände (0.04 Å) durch Komplexierung des Liganden am Eisen bestätigt die Annahme der Beteiligung von B—C-Orbitalen als Elektronenakzeptoren gegenüber dem Zentralatom. Dieser Befund steht im Einklang mit vorangegangenen Elektronendichte-Untersuchungen am Benzothiadiborolen-tricarbonyleisen-System [7], wobei π -Elektronendichte in den betroffenen B—C-Bindungen nachgewiesen werden konnte.

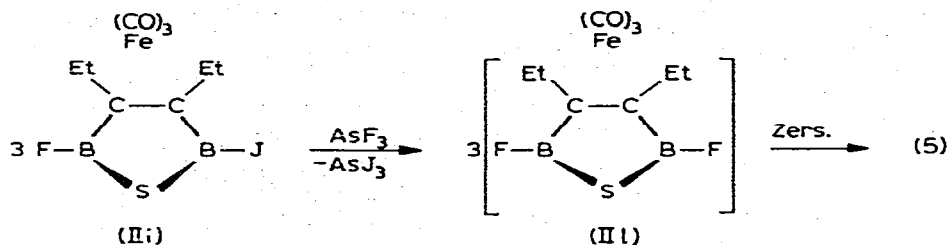
3. Wie ebenfalls in Benzothiadiborolen-tricarbonyleisen gefunden, bewirkt der *trans*-Effekt des Schwefels eine deutliche Verkürzung der entsprechend angeordneten Fe—C-Bindung der Carbonylgruppe C(2)O(2).

Diskussion

Die Thiadiborolen-Derivate Ia—g und Ik reagieren mit $Fe_2(CO)_9$ in Hexan zu thermostabilen, orangeroten- bis tiefroten Thiadiborolen-tricarbonyleisen-Komplexen IIa—g und IIk. Mit Ausnahme der Methylverbindung IIId sind die Komplexe hydrolyseempfindlich, d.h. nukleophile Agenzien wie H_2O sind in der Lage, den borständigen Substituenten X zu substituieren. Dies wurde gezielt zur Synthese der Komplexe IIe—j ausgenutzt (vgl. Gl. 4).

Da das freie 2,5-Dihydrothiadiborolen nicht zugänglich ist, ermöglichte die Umsetzung von IIa mit $LiBH_4$ erstmals die Darstellung dieses durch das $Fe(CO)_3$ -Fragment stabilisierten Liganden. Den Beweis für das Vorliegen von IIh in monomerer, nicht über Wasserstoffbrücken assoziierter Form liefert u.a. das Infrarotspektrum, in dem $\nu(BH)$ als starke Bande nur im Bereich für terminale BH-Schwingungen auftritt.

Bei der Synthese von IIe durch Umsetzung von IIa nach Gl. 4 bewirkt ein Überschuss an Dimethylamin die Zerstörung des Komplexes. Offensichtlich schwächt der nukleophile Angriff von Dimethylamin am Bor die Ligand—Eisen-Bindung derart, dass eine Dissoziation eintritt, der eine Ringöffnung unter H_2S -Eliminierung folgt. Im Falle der Umsetzung von IIa mit AsF_3 wird angenommen, dass bei erschwerter Zweitsubstitution zunächst III aus IIi entsteht. Da jedoch in III die Boratome infolge der starken B—F-Rückbindung kaum noch Akzeptoreigenschaften gegenüber dem $Fe(CO)_3$ -Fragment aufweisen, erfolgt hier eine rasche Dissoziation. Das so freigesetzte 2,5-Difluorthiadiborolen zersetzt sich unter BF_3 -Bildung. Bislang sind alle Versuche zur Synthese von Thioborolen, die am sp^2 -hybridisierten B-Atom neben Schwefel noch Fluor als Substituenten tragen, aufgrund der hohen Bildungstendenz von BF_3 gescheitert [15]. Die Verbindung IIi stellt somit das erste, durch Komplexierung stabilisierte Thiofluorboran dar. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass formal der Ersatz von Schwefel in III durch eine Äthylengruppe zu den von Timms [12] untersuchten 1,4-Difluor-1,4-diborin-tricarbonyleisen-Komplexen führt, die keine Tendenz zur Abspaltung von BF_3 aufweisen. Röntgenstrukturuntersuchungen an diesen Verbindungen zeigen eine Verkürzung der B—C-Bindung von 1.56 Å im Liganden auf 1.53 Å im Komplex an [12].



Die Komplexe IIa–k werden durch Oxidationsmittel zerstört. Da bekanntlich das Redoxpotential des Eisens in Komplexverbindungen von den Donor–Akzeptor–Qualitäten der Liganden abhängt, sollte in der Reihe der Thiadiborolen-Komplexe eine gewisse Abstufung gegenüber schwachen Oxidationsmitteln auftreten. Vergleicht man das Verhalten von Jod gegenüber dem Jod- bzw. Methylthio-Komplex (IIa bzw. IIe), so stellt man eine Zunahme des Reduktionspotentials fest. Während IIa in siedendem Hexan nur sehr langsam angegriffen wird, erfolgt mit IIe eine sofortige Zersetzung unter CO-Entwicklung.

Die spektroskopischen und strukturanalytischen Befunde erlauben es, ein qualitatives Bild von den Bindungsverhältnissen in den Komplexen unter Berücksichtigung des *exo*-cyclischen Bor-Substituenten zu zeichnen.

Aufgrund der nachgewiesenen Beteiligung aller Ringatome an der Metall–Ligand-Bindung erfüllen die Thiadiborolen-Komplexe die Strukturmerkmale einer *pentahapto*-Anordnung (Fig. 4a, *nido*-Struktur [8]).

Für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse nach der 18-Elektronenregel ist ein 4-Elektronendonator erforderlich. Als solcher fungiert die "Thia-en" Einheit des Liganden, die Boratome übernehmen neben anderen geeigneten Orbitalen Akzeptorfunktionen (Fig. 4b). Diese einfache Betrachtung wird jedoch nicht dem Strukturmerkmal eines kurzen B–C-Bindungsabstandes gerecht. Da die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe einen Zweielektronendonator darstellt, wäre ein Übergang von Elektronendichte in den Liganden mit der Ausbildung eines zu Thiophen isoelektronischen Thiadiborolen-dianions verbunden (Fig. 4c). Das Vorliegen von kurzen B–C-Bindungen im Benzothiadiborolen-tricarbonylisen sowie in IIe, dessen B–C-Abstände um 0.04 Å kürzer als im freien Liganden sind, stützt diese Vorstellung. Weiterhin stehen die Ergebnisse der Mössbauer-Untersuchungen mit den oben aufgezeigten Bindungsverhältnissen (Eisen als d^6) im Einklang [9].

Einen eindrucksvollen Beweis für den Einfluss des Substituenten X auf die Komplexierung liefern die ^{11}B -NMR-Spektren. Sie lassen mit zunehmender Lewis-Acidität des Liganden eine steigende Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta$) erken-

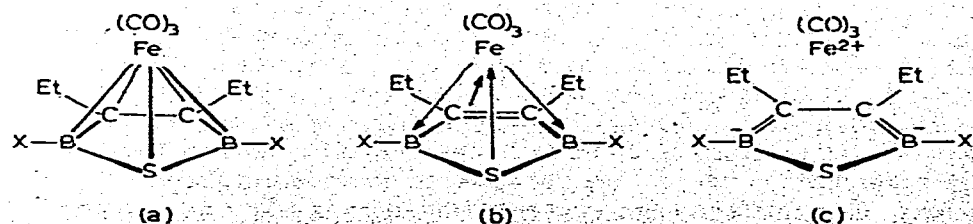


Fig. 4. Bindungsverhältnisse in Thiadiborolen-tricarbonylisen-Komplexen.

TABELLE 14

¹¹B-NMR-VERSCHIEBUNG VON 3,4-DIÄTHYL-2,5-DIMETHYL-1,2,5-THIADIBOROLEN-METALL-KOMPLEXEN ^a

L	L · Ni(CO) ₂	L · Cr(CO) ₄	L · Fe(CO) ₃	L · CoC ₅ H ₅	L[Mn(CO) ₃] ₂	L[FeC ₅ H ₅] ₂
66.0	38.4 [8]	33.0 [19]	27.8	26.8 [9]	22.5 [1]	12.0 [17]

^a δ, ppm: L = 3,4-Diäthyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen.

nen, die somit den π-Akzeptorcharakter der BX-Gruppe reflektiert. In diesem Zusammenhang ist eine vergleichende Betrachtung der ¹¹B-Werte von 2,5-Dimethyl-3,4-diäthyl-1,2,5-thiadiborolen-Metallkomplexen von Interesse, da sie den Einfluss der d-Elektronenkonfiguration auf die Abschirmung der Bor-Kerne aufzeigt. Wie aus Tab. 14 hervorgeht, sind die Δδ-Werte bei Mn, Fe und Co-Komplexen am grössten, was mit dem Vorliegen eines mehr oder weniger stark ausgeprägten 6π-Elektronen-Systems (Thiadiborolen-Dianion) erklärbar ist. Erwartungsgemäss tritt dieser Effekt am stärksten bei den Tripeldecker-Komplexen des Mn [1] und Fe [17] auf. Die geringere Verschiebung in den Ni- und Cr-Komplexen interpretieren wir als Hinweis auf eine mehr lokalisierte Metall-Bor-Wechselwirkung, wie dies für verschiedene Metall-Bor-Verbindungen angenommen wird [18].

Insgesamt zeigen die spektroskopischen und strukturellen Daten, dass das 1,2,5-Thiadiborolen einen vorzüglichen Zweielektronen-Akzeptor darstellt und deshalb zur Synthese weiterer Ein- und Zweikernkomplexe (Tripeldecker-Verbindungen) geeignet sein sollte.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter nachgereinigtem, getrocknetem Stickstoff durchgeführt; die Lösungsmittel waren über Molekularsieben getrocknet. Die Protonenresonanzspektren sind, wenn nicht anders angegeben, in CDCl₃ gegen Tetramethylsilan als int. Standard an den Geräten Varian T-60 und XL-100, die ¹¹B-NMR-Spektren an den Geräten Varian XL-100 und Varian HA-100 aufgenommen. Als Standard diente externes BF₃-Ätherat.

Für die Aufnahme der ¹³C- und ¹⁹F-Resonanzspektren dienten die Geräte Varian CFT-20 bzw. XL-100. Die Schwingungsspektren wurden in KBr-Küvetten (Schichtdicke 50 μ, Lösungsmittel C₂Cl₄) an den Geräten Perkin-Elmer 457 und 225 aufgenommen. Die massenspektroskopischen Untersuchungen sind mit den Geräten CH4 und CH7 der Fa. MAT Bremen durchgeführt worden.

Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen wurden die in der Literatur angegebenen Vorschriften benutzt: BJ₃ [20], (JBS)₃ [21], 3,4-Diäthyl-2,5-dijod-1,2,5-thiadiborolen, Ia [22].

Die Synthese der Thiadiborolene [23] erfolgte ausgehend von Ia durch Redox-Umsetzungen [Ib (Br₂), Ic (JCl), Ig (Me₂S₂)], durch Substitutionen [Id, Ik (SnMe₄), Ie (Me₂NH)] und Ätherspaltung [If (Et₂O)].

3,4-Diäthyl-2,5-dijod-1,2,5-thiadiborolen-tricarbonyleisen (IIa)

Zu 2.7 g Ia (6.9 mmol), das sich nicht vollständig in 40 ml n-Hexan löst, wer-

TABELLE 15
DARSTELLUNG UND ANALYSEN VON THIADIBOROLEN-TRICARBONYL-EISEN-KOMPLEXEN

X	(EtO) ₂ (BX) ₂ S (l) mmol	Fe ₂ (CO) ₉ (mmol)	Lösungs- mittel (ml)	Reaktions- temp. (°C)	Produkt Ausb. (%)	Summenformel Molekulargew.	Analysen Gef. (ber.) (%)			
							C	H	X	
J	6.0	6.0	C ₆ H ₁₄	60	IIa	C ₉ H ₁₀ B ₂ Fe ₂ O ₃ S	19.84	1.79	J	47.8
			40	10	71	529.5	(20.41)	(1.90)		(47.93)
Br	3.7	3.8	C ₆ H ₁₄	60	IIb	C ₉ H ₁₀ B ₂ Br ₂ FeO ₃ S	24.66	2.38	Br	36.6
			30	10	80	436.5	(24.82)	(2.31)		(36.71)
Cl	2.2	2.2	C ₆ H ₁₄	60	IIc	C ₉ H ₁₀ B ₂ Cl ₂ FeO ₃ S	31.38	2.96	Cl	20.5
			30	10	79	346.2	(31.19)	(2.91)		(20.46)
Me	2.1	2.5	C ₆ H ₁₄	60	IIId	C ₁₁ H ₁₆ B ₂ FeO ₃ S	43.27	5.17		
			30	10	62	305.8	(43.21)	(2.27)		
NMe ₂	1.8	3.3	C ₆ H ₆	80	IIe	C ₁₃ H ₂ B ₂ FeN ₂ O ₃ S	43.02	6.03	N	7.66
			30	30	92	363.9	(42.91)	(6.10)		(7.70)
OEt	5.0	5.0	C ₆ H ₆	70	IIIf	C ₁₃ H ₂ B ₂ FeO ₅ S	42.82	5.63		
			30	2 h	40	365.8	(42.68)	(5.51)		
SMe	2.3	2.9	C ₆ H ₁₄	70	IIg	C ₁₁ H ₁₆ B ₂ FeO ₃ S ₃	35.98	4.35		
			30	1 h	60	369.9	(35.72)	(4.36)		
IIa	1.0	LiBH ₄	Et ₂ O	25	IIh	C ₉ H ₁₂ B ₂ FeO ₃ S	39.11	4.31		
			20	30	79	277.7	(38.92)	(4.30)		
IIa	2.1	AsF ₃	C ₆ H ₆	25	III	C ₉ H ₁₀ B ₂ F ₂ FeO ₃ S	g			
			25	50 h	58	421.6				
IIa	2.5	Et ₂ O	C ₆ H ₆	45	III	C ₁₁ H ₁₆ B ₂ FeO ₄ S	20.72	3.42		
			10	1 h	62	447.7	(20.50)	(3.36)		
J, Me	4.7	4.7	C ₆ H ₁₄	60	IIIk	C ₁₀ H ₁₃ B ₂ FeO ₃ S	28.59	3.01		
			30	10	82	417.6	(28.76)	(3.14)		

g Keine befriedigende C, H-Analysen, da mit AsF₃ verunreinigt.

den 2.5 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (6.9 mMol) gegeben. Das Reaktionsgefäß wird kurz auf 60°C erwärmt, wobei eine stürmische CO-Entwicklung eintritt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erfolgt die Isolierung des orangeroten IIa durch Sublimieren bei $90^\circ\text{C}/0.01$ mmHg. Ausb. 2.6 g (71%), Schmp. $96\text{--}98^\circ\text{C}$ (aus Hexan).

Analog wurden IIb, c, d, e, f, g und k nach den in Tab. 15 aufgeführten Versuchsdaten erhalten.

3,4-Diäthyl-2-fluor-5-jod-1,2,5-thiadiborolen-tricarbonyleisen (Ili)

Zur Lösung von 1.35 g IIa (2.5 mMol) in 20 ml Pentan werden 0.12 g AsF_3 (1.7 mMol) in 5 ml Pentan zugetropft und 12 h bei 25°C gerührt. Dabei tritt CO- und BF_3 -Entwicklung auf, AsJ_3 fällt aus. Nach Filtrieren wird erneut AsF_3 addiert und nach 8 h aufgearbeitet. Bei $42^\circ\text{C}/0.02$ mmHg destilliert Ili als gelbrote Flüssigkeit (0.5 g), die geringe Mengen AsJ_3 enthält und deshalb keine befriedigenden C, H-Analysen ergibt.

Umsetzung von IIa mit Me_2S_2

(a) Die Lösung von 0.8 g IIa (1.5 mMol) und 0.14 g Me_2S_2 (1.5 mMol) in 10 ml C_6H_6 wird 1 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des C_6H_6 destilliert bei $60\text{--}65^\circ\text{C}/0.01$ mmHg eine schwach gelbe Substanz, die auskristallisiert. Ausb. 0.25 g Ig (70%), Schmp. $55\text{--}56^\circ\text{C}$.

(b) Die Lösung von 0.65 g IIa (1.2 mMol) und 0.12 g Me_2S_2 (1.2 mMol) in 10 ml C_6H_6 wird mit Hg versetzt und 18 h bei 25°C gerührt. Nach Filtrieren und Abziehen des C_6H_6 destilliert bei $65\text{--}80^\circ\text{C}/0.03$ mmHg eine orange-rote Flüssigkeit, die auskristallisiert. Ausb. 0.31 g. Anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wird das Vorliegen eines $\approx 2 : 1$ -Gemisches aus Ig und IIg festgestellt.

Umsetzung von IIg mit Jod

Die Lösung von 0.44 g IIg (1.2 mMol) und 0.31 g J_2 (1.2 mMol) in 15 ml C_6H_6 wird 1 h bei 25°C gerührt, wobei CO-Entwicklung und Bildung von FeJ_2 auftritt. Bei $100\text{--}110^\circ\text{C}/0.02$ mmHg destillieren 0.27 g Ig (95%), Schmp. 56°C .

Umsetzung von IIa mit Jod

Die Lösung von 1.26 g IIa (3.2 mMol) und 0.82 g J_2 (3.2 mMol) in 10 ml C_6H_6 wird 2 h am Rückfluss erhitzt. Durch Sublimation bei $100\text{--}110^\circ\text{C}/0.02$ mmHg werden 0.76 g Kristalle erhalten, die aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums eine $\approx 2 : 1$ -Mischung von Ia und IIa darstellen.

Darstellung von IIf aus IIa und Diäthyläther

Die Lösung von 1.6 g IIa (3.0 mMol) in 10 ml C_6H_6 wird mit 0.6 g Diäthyläther (8.0 mMol) versetzt und 3 h auf 50°C erwärmt. Durch Destillation bei $50^\circ\text{C}/0.1$ mmHg werden 0.5 g IIf (40%) erhalten (identifiziert anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums).

Darstellung von IIe aus IIa und Dimethylamin

In die Lösung von 0.58 g IIa (1.1 mMol) in 15 ml C_6H_6 werden 0.3 ml Dimethylamin einkondensiert. Nach Abfiltrieren des Dimethylammoniumjodids erhält man durch Sublimation bei $90^\circ\text{C}/0.01$ mmHg 0.33 g IIe (83%).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktoranden-Stipendiums.

Unser Dank gilt auch den Herren Dr. K. Steinbach und A. Mbonimana für die Aufnahme der Massen- und NMR-Spektren.

Literatur

- 1 W. Siebert und K. Kinberger, *Angew. Chem.*, **88** (1976) 451.
- 2 H. Nöth und U. Schuchardt, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) 435.
- 3 W. Erl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 3563.
- 4 U. Schuchardt, Dissertation, Universität München, 1973.
- 5 H. Nöth und U. Schuchardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **418** (1975) 97.
- 6 G. Augustin, Dissertation, Universität Würzburg, 1976.
- 7 W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 286.
- 8 W. Siebert, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B.* **31** (1976) 203.
- 9 R. Full, Dissertation, Universität Würzburg, 1976.
- 10 J. Edwin, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1976.
- 11 H. Nöth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 1049.
- 12 P.S. Maddren, A. Modinos, P.L. Timms und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 1272; J.A. Howard, I.W. Kerr und P. Woodward, *Ibid.*, (1975) 2466.
- 13 R.D. Fischer, *Chem. Ber.*, **93** (1960) 165.
- 14 R.N. Grimes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 261.
- 15 W. Siebert, *Chem. Z.*, **98** (1974) 479.
- 16 D.J. Brauer, C. Krüger, P.J. Roberts und Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 3706.
- 17 W. Siebert, Th. Renk, K. Kinberger und C. Krüger, *Angew. Chem.*, im Druck; vorgetragen auf XVII. International Conference on Coordination Chemistry, Hamburg, Sept. 1976.
- 18 R. Weiss und R.N. Grimes, *J. Organometal. Chem.*, **113** (1976) 29 und cit. Lit.
- 19 K. Kinberger, Dissertation, Universität Würzburg, 1976.
- 20 T. Renner, *Angew. Chem.*, **69** (1957) 478.
- 21 M. Schmidt und W. Siebert, *Angew. Chem.*, **78** (1966) 607.
- 22 W. Siebert, R. Full, Th. Renk und A. Ospici, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **418** (1975) 273.
- 23 W. Siebert, R. Full, J. Edwin und K. Kinberger, in Vorbereitung.