

1-t-BUTYL-2-METHYL-1,2-AZABOROLINYL-EISEN- π -KOMPLEXE

JOACHIM SCHULZE und GÜNTER SCHMID *

Fachbereich Chemie der Universität Essen-GHS, Universitätsstrasse, 4300 Essen-1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 13. Dezember 1979)

Summary

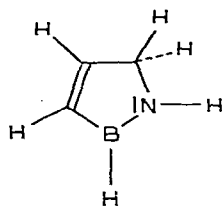
The dilithio salt $\text{LiCH}=\text{CHCH}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3\text{Li}$ and CH_3BBr_2 react to give the novel compound Δ^3 -1-t-butyl-2-methyl-1,2-azaboroline. This five-membered ring system, like the isoelectronic cyclopentadiene, forms with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ the corresponding dimeric azaborolinyll complex μ -dicarbonylbis[carbonyl- $(\eta^5$ -1-t-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyll)]diron ($\text{Fe}-\text{Fe}$), which can be isolated in the *cis*- and the *trans*-forms. The $\text{Fe}-\text{Fe}$ bond can be oxidized by iodine to form iododicarbonyl(η^5 -1-t-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyll)iron. With Na/Hg the metal-metal bond can be cleaved with reduction. The Na salt formed reacts with $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ to give trimethylsilyldicarbonyl(η^5 -1-t-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyll)iron. Comparison of the IR, NMR and mass spectra with homologous compounds, investigated by X-ray analysis, enables possible structures to be proposed.

Zusammenfassung

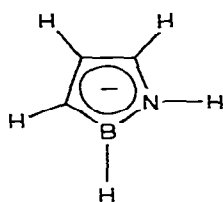
Das Dilithiosalz $\text{LiCH}=\text{CHCH}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3\text{Li}$ und CH_3BBr_2 reagieren zu dem neuartigen Δ^3 -1-t-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolin. Dieses fünfgliedrige Ringsystem bildet wie das isoelektronische Cyclopentadien mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ den entsprechenden dimeren Azaborolinyll-Komplex μ -Dicarbonyl-bis[carbonyl- $(\eta^5$ -1-t-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyll)]dieisen ($\text{Fe}-\text{Fe}$), der in der *cis*- und *trans*-Form isoliert werden kann. Die $\text{Fe}-\text{Fe}$ -Bindung lässt sich mit Jod zu Jodo-dicarbonyl- $(\eta^5$ -1-t-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyll)eisen oxidieren. Mit Na/Hg kann die Metall-Metall-Bindung reaktiv gespalten werden. Das gebildete Na-Salz reagiert mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu Trimethylsilyl-dicarbonyl- $(\eta^5$ -1-t-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyll)eisen. Der Vergleich der IR-, NMR- und Massenspektren mit röntgenstrukturanalytisch untersuchten homologen Verbindungen erlaubt Strukturvorschläge.

Einleitung

Mit dem Δ^5 -1-t-Butyl-2-phenyl-3-methyl-1,2-azaborolin konnten wir kürzlich einen neuartigen Bor-Stickstoff-Heterocyclus vorstellen [1], dessen Grundkörper, das 1,2-Azaborolin, mit dem Cyclopentadien isoster und isoelektronisch ist.

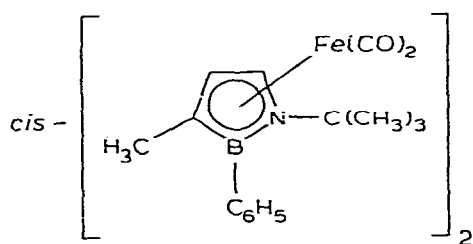


1,2-Azaborolin

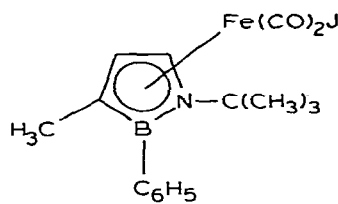


1,2-Azaborolinyl-Anion

Wie dieses kann auch das Bor-Stickstoff-Derivat in Form des Azaborolinyl-Anions als 6π -Elektronendonator fungieren [1,2]. Die Röntgenstrukturanalysen von A und B bestätigen die η^5 -Anordnung der Ringatome und beweisen u.a. das



(A)

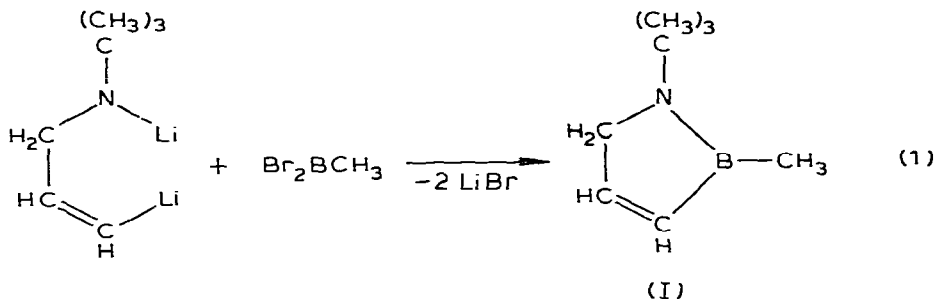


(B)

Vorliegen starker B-N- π -Bindungsanteile. Nachteilig bei der Synthese solcher Komplexe wirkte sich bislang die relativ umständliche präparative Zugänglichkeit des 1,2-Azaborolinrings aus. Nachfolgend beschreiben wir eine andere Synthesemöglichkeit für 1,2-Azaborolin-Derivate, sowie deren Einsatz zur Darstellung von Azaborolinyl-eisenkomplexen.

Präparative Ergebnisse

Durch Hänssgen und Mitarb. wurde kürzlich das Dilithiosalz $\text{LiCH}=\text{CHCH}_2\text{-NC}(\text{CH}_3)_3\text{Li}$ zugänglich gemacht [3]. Dessen Umsetzung mit äquimolaren Mengen CH_3BBr_2 in THF liefert das Δ^3 -1-t-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolin in 32% Ausbeute als wasserklare Flüssigkeit vom Sdp. $51-52^\circ\text{C}/18-20$ Torr (Gl. 1).



(I)

TABELLE 1

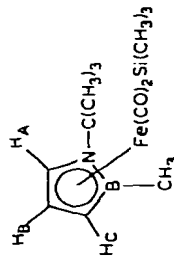
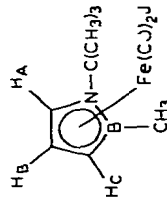
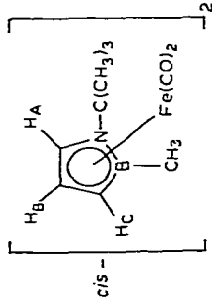
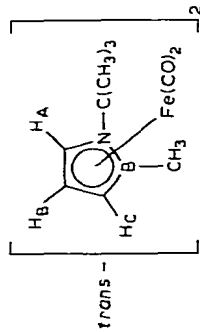
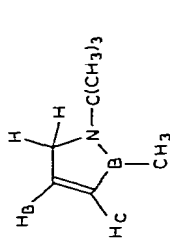
CHARAKTERISTISCHE MASSENSEKTROSKOPISCHE FRAGMENTE VON Δ^3 -1-t-BUTYL-2-METHYL-1,2-AZABOROLIN (I), *trans*-1-(Ring)Fe(CO)₂ (II), (Ring)Fe(CO)₂J (III) UND (Ring)₂Fe(CO)₂Si(CH₃)₃ (IV) (Ring = 1-t-BUTYL-2-METHYL-1,2-AZABOROLINY L-ANION; 70 eV, 20° C)

I			IIa			III			IV		
m/e	Rel. Intensität (%)	Ion	m/e	Rel. Intensität (%)	Ion	m/e	Rel. Intensität (%)	Ion	m/e	Rel. Intensität (%)	Ion
137	3.2	M ⁺	496	1.7	M ⁺	375	7.8	M ⁺	321	54.6	M ⁺
122	100.0	[M - CH ₃] ⁺	439	5.1	[M - C(CH ₃) ₃] ⁺	347	33.5	[M - CO] ⁺	293	16.9	[M - CO] ⁺
80	10.7	[M - C(CH ₃) ₃] ⁺	382	5.7	[M - 2 C(CH ₃) ₃] ⁺	319	59.8	[M - 2 CO] ⁺	265	100.0	[M - 2 CO] ⁺
			248	28.0	[M/2] ⁺	262	100.0	[M - 2 CO - C(CH ₃) ₃] ⁺	192	61.2	[RingFe] ⁺
			220	34.1	[M/2 - CO] ⁺						
			192	100.0	[M/2 - 2 CO] ⁺	183	13.9	[FeJ] ⁺	136	9.1	Ring ⁺
			136	41.3	Ring ⁺	136	9.8	Ring ⁺	73	50.6	[Si(CH ₃) ₃] ⁺
			56	13.8	Fe ⁺				56	5.3	Fe ⁺

TABELLE 2

$\nu(\text{CO})$, ^1H -UND ^1H -NMR-DATEN VON Δ^3 -1,4-BUTYL-2-METHYL-1,2-AZABOROLIN (I), *trans*-[(Ring)Fe(CO) $_2$] $_2$ (IIa), *cis*-[(Ring)Fe(CO) $_2$] $_2$ (IIb), (Ring)Fe(CO) $_2$ (III) UND (Ring)Fe(CO) $_2$ Si(CH $_3$) $_3$ (IV) (Ring = 1,4-BUTYL-2-METHYL-1,2-AZABOROLINYL-ANION)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ (cm $^{-1}$)		$\delta^1\text{H}$ (ppm, geg. TMS intern)			$\delta^{13}\text{C}$ (ppm, geg. BF $_3$ -Etherat)	
	H $_A$ /CH $_2$	H $_B$	H $_C$	C(CH $_3$) $_3$	B-CH $_3$		
(I)	3.79 (2) br. D, J 1.2 Hz α, β	6.88 (1) br. D, J 7.9 Hz	6.05 (1) br. D, J 7.0 Hz	1.34 (9) S	0.62 (3) S		41.9 c
(IIa)	1980 (Sch), 1968 (sst), 1935 (st), 1775 (m), 1745 (sst) d, e	5.84 (1) f br. S [5.69] g	3.81 (1) br. M	1.49 (9) S	0.78 (3) S		22 \pm 2 h
(IIb)	1985 (st), 1970 (sst), 1930 (st), 1799 (m), 1791 (st), 1743 (sst), 1737 (schw) e	4.73 (1) DD, J $_1$ 1.5 Hz, J $_2$ 6.5 Hz [4.91] g	3.74 (1) br. M	1.44 (9) S	0.78 (3) S		22 \pm 2 h
(III)	2040 (sst), 1992 (sst) c	6.65 (1) b br. S	2.95 (1) br. S	1.40 (9) S	0.85 (3) S		20 \pm 1 c
(IV)	1988 (sst), 1980 (sst) c	5.71 (1) b br. S	3.20 (1) br. S	1.29 (9) S	0.69 (3) S		21 \pm 1 c
				Si(CH $_3$) $_3$: 0.25 (9) S			



α br. = breit, S = Singulett, M = Multiplett, D = Dublett von Doublets, β In CDCl $_3$, c In Petrolether, d Sch = Schulter, st = stark, sst = sehr stark, m = mittel, schw = schwach, e KBz-Pressing, f In THF- d_6 , g Vergleichswerte der Verbindungen *trans*- und *cis*- μ -Diacarbonylbis(carbonyl)-(η^5 -1-*t*-butyl)-2-phenyl-3-methyl-1,2-azaborolinyl]dieselben(Fe-Fe) [1,2], h In Toluol.

zu Trimethylsilyl-dicarbonyl-(η^5 -1-*t*-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyl)eisen (IV), das in 60% Ausbeute in wachswweichen, gelben Kristallen anfällt.

Spektroskopische Untersuchungen (Tab. 1 und 2)

Im Massenspektrum des neutralen Rings I werden neben dem Molekülpeak bei m/e 137 als charakteristische Fragmente $[M - \text{CH}_3]^+$ und $[M - \text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ beobachtet. Der Peak des Moleküliions wird auch im Massenspektrum des dimeren Komplexes IIa registriert. Durch Abspaltung einer bzw. zweier $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen entstanden die Fragmente $[M - \text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$ bzw. $[M - 2 \text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$. Ein weiterer charakteristischer Peak findet sich bei m/e 248 für das monomere Moleküliion $[M/2]^+$. Dieses wird unter CO-Verlust zu $[\text{RingFe}]^+$ bzw. zum $[\text{Ring}]^+$ abgebaut. Die Peaks der Moleküliionen werden auch in den Spektren des Jodokomplexes III und der Silylverbindung IV registriert. Deren wesentliche Fragmentierungsprodukte entstehen, wie zu erwarten, durch CO-Abspaltung und Lösen der Eisen-Ring-Bindungen.

Während die beiden monomeren Komplexe III und IV erwartungsgemäss je 2 $\nu(\text{CO})$ -Banden terminaler Carbonylliganden zeigen, treten bei den dimeren Spezies IR-Banden für brückenständige und endständige CO-Gruppen auf.

Die Unterscheidung der *cis/trans*-Isomeren gelingt durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit jenen der strukturell gesicherten Verbindungen *cis*- und *trans*- μ -Dicarbonyl-bis[carbonyl-(η^5 -1-*t*-butyl-2-phenyl-3-methyl-1,2-azaborolinyl)]dieisen ($\text{Fe}-\text{Fe}$) [1,2]. Die relative Lage der Ringprotonensignale H_A und H_B in THF- d_8 ist in IIa und IIb dieselbe wie in den beschriebenen Derivaten, d.h. in beiden Fällen liegen die H_A -Signale der *trans*-Verbindungen bei tieferem Feld als die H_A -Signale der *cis*-Verbindungen. Hingegen ist die Lage der H_B -Signale in den *trans*-Komplexen gegenüber den *cis*-Isomeren jeweils höherem Feld.

Beim Lösen von IIa in THF- d_8 bei -20°C beobachtet man im wesentlichen dessen Protonensignale, doch treten rasch, noch schneller beim Erwärmen auf $+20^\circ\text{C}$ die Signale von IIb auf. Bei dieser Temperatur kommt es zu einer 1/1-Verteilung, jedoch nicht zu einer temperaturabhängigen Gleichgewichtseinstellung, da erneutes Abkühlen keine Änderung der Intensitäten verursacht. Entsprechende Befunde wurden auch schon bei den 2-Phenyl-3-methyl-Derivaten gemacht [2]. Die H_B -Signale von IIa und IIb stellen Dubletts von Dubletts dar, was auf die Kopplung mit den Nachbarprotonen zurückzuführen ist. Bis $+55^\circ\text{C}$ kommt es nicht zur Koaleszenz. Bei dieser Temperatur haben sich die H_B -

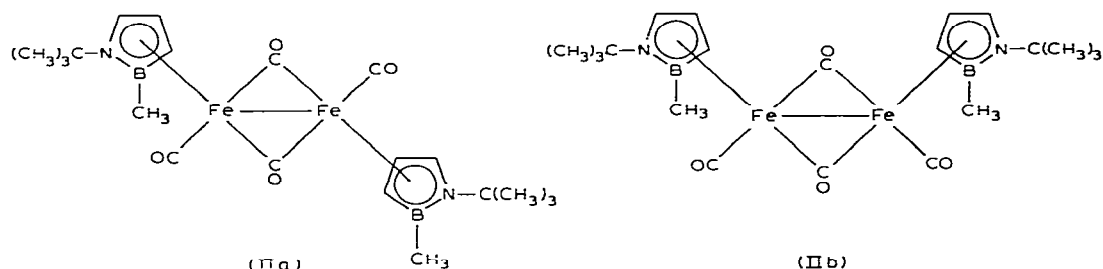
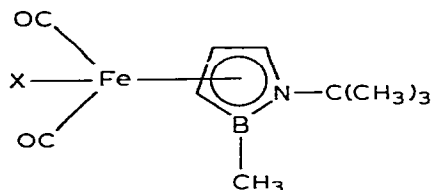


Fig. 1. Strukturvorschläge für die Verbindungen IIa und IIb.



(III, $x = J$;

IV, $x = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

Fig. 2. Strukturvorschlag für die Verbindungen III und IV.

Dubletts allerdings auf drei Signale bei 4.74(1), 4.64(2) und 4.53(1) reduziert. Auch der Abstand der H_A -Signale verkleinert sich auf 0.1 ppm.

Beim Studium der ^{11}B -NMR-Daten beobachtet man die erwarteten Effekte: von 41.9 ppm für das neutrale 1,2-Azaborolin findet für alle Komplexe eine nahezu gleichmässige Hochfeldverschiebung auf 20 bis 22 ppm statt, was, wie an anderer Stelle schon ausführlich diskutiert [7], mit der η^5 -Bindung des Fünfrings in Einklang steht.

Aus den diskutierten Daten folgen für IIa und IIb bzw. für III und IV Strukturvorschläge, wie sie in den Figuren 1 und 2 dargestellt sind und wie sie aus Kenntnis der Röntgenstrukturanalysen des dimeren *cis*-Komplexes bzw. der Jodoverbindung der 2-Phenyl-3-methyl-substituierten Analoga resultieren.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Reaktionen und Messungen erfolgten in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln. Die IR-Spektren wurden an den Gitterspektrometern PE 597 und 283 B, die Massenspektren an einem CH7-Gerät der Firma Varian aufgenommen. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem WP-60-Gerät der Firma Bruker, Analysen wurden im Fachbereich Chemie der Universität Essen angefertigt.

Darstellung von Δ^3 -1-*t*-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolin (I)

15.6 g *t*-Butyl-allyl-amin (138.1 mmol) und 16.0 g *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (138.1 mmol) werden in 500 ml Petrolether mit 17.7 g *n*-Butyllithium (276.2 mmol) in 200 ml Hexan entsprechend Lit. 3) zu dem Dilithiosalz $\text{LiCH}=\text{CHCH}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3\text{Li}$ umgesetzt. Bei -78°C werden 25.7 g CH_3BBr_2 (138.5 mmol) in einem Gemisch von 50 ml THF und 150 ml Benzol zu dem Li-Salz tropfenweise zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur lässt man noch 6 Stunden rühren und entfernt dann die Lösungsmittel im Vakuum. Bei einer Badtemperatur von 80°C werden im Ölpumpenvakuum anschliessend alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Die folgende fraktionierte Destillation liefert 6.1 g I (32.2%) bei $51\text{--}52^\circ\text{C}/18\text{--}20$ Torr als wasserklare Flüssigkeit. (Gef.: C, 70.20; H, 12.00; N, 9.69. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BN}$ ber.: C, 70.08; H, 11.76; N, 10.22% Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): gef.: 137; ber.: 137).

Darstellung von *cis-μ-Dicarbonyl-bis*[carbonyl-(η^5 -1-*t*-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyl)]dieisen(Fe—Fe) (IIa)

2.0 g I (14.6 mmol) und 25 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Überschuss) werden zusammen 6 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschliessend werden sämtliche flüchtigen Anteile im Vakuum abgezogen. Den Rückstand digeriert man mit 80 ml Toluol und frittet anschliessend von Ungelöstem ab. Die toluolische Lösung wird auf 5 ml eingeeengt und der Komplex durch Zugabe von 20 ml Petrolether ausgefällt. Das dunkelrote IIa kann aus Toluol/Petrolether umkristallisiert werden. Ausbeute: 1.6 g (44%). (Gef.: C, 47.72; H, 6.05; N, 5.47. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{OFe}$ ber.: C, 48.44; H, 6.09; N, 5.65% Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): gef.: 496; ber.: 496).

Darstellung von *cis-μ-Dicarbonyl-bis*[carbonyl-(η^5 -1-*t*-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyl)]dieisen(Fe—Fe) (IIb)

Die *cis*-Verbindung IIb entsteht aus IIa durch Lösen in Methylenchlorid und Ausfrieren bei -20°C . Die Charakterisierung erfolgte IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch.

Darstellung von Jodo-dicarbonyl-(η^5 -1-*t*-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyl)eisen (III)

Zu einer Lösung von 0.30 g IIa (0.6 mmol) in 50 ml Petrolether tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.14 g Jod (0.6 mmol) in 20 ml Petrolether. Nach dem Abtrennen von geringen Mengen Ungelöstem wird die Lösung auf ca 10 ml eingeeengt und auf -10°C abgekühlt. Die ausgefallenen rotbraunen Kristalle von IIa werden in der Kälte abgefrittet und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.28 g (62.2%). (Gef.: C, 32.03; H, 4.14; N, 3.74. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BFeJNO}_2$ ber.: C, 32.05; H, 4.03; N, 3.74%. Mol.-Gew. (massenspektrometrisch) gef.: 375; ber.: 375).

Darstellung von Trimethylsilyl-dicarbonyl-(η^5 -1-*t*-butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyl)eisen (IV)

0.40 g IIa (0.8 mmol) werden mit 100 g Natriumamalgam (0.8 prozentig) in 100 ml Dioxan eine halbe Stunde gerührt. Man fügt 4 ml Trimethylchlorosilan zu und rührt weitere 30 Minuten. Nach dem Abtrennen des Amalgams wird das Dioxan im Vakuum abgezogen. Den Rückstand extrahiert man mit Petrolether und engt das Extrakt auf 10 ml ein. Anschliessend wird über Al_2O_3 (Aktivität V) chromatographiert (Eluierungsmittel Petrolether). Die erste gelbe Zone enthält IV, das durch Abziehen des Lösungsmittels in Form eines wachsartigen gelben Festkörpers isoliert wird. Ausbeute: 0.3 g (60.4%). (Gef.: C, 48.83; H, 7.79; N, 4.26; $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{BFeNO}_2\text{Si}$ ber.: C, 48.62; H, 7.53; N, 4.36%. Mol.-Gew. (massenspektrometrisch) gef.: 321; ber.: 321).

Dank

Wir bedanken uns beim Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 J. Schulze und G. Schmid, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 61; *Angew. Chem. Int. ed.*, **19** (1980) 54.
- 2 J. Schulze, R. Boese und G. Schmid, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 3 D. Hänssgen und E. Odenhausen, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 2389.
- 4 T.S. Piper, F.A. Cotton und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1** (1955) 165.
- 5 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2** (1956) 39.
- 6 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 1267.
- 7 G. Schmid, in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 19, Teil 3*, Springer-Verlag, Berlin, 1975.