

DERIVATE DES BOROLS

VI *. DEHYDRIERENDE KOMPLEXIERUNG VON BOROLENEN MIT CARBONYLMETALLEN: (BOROL)METALL-KOMPLEXE VON MANGAN, EISEN UND COBALT

G.E. HERBERICH*, W. BOVELETH, B. HESSNER, D.P.J. KÖFFER, M. NEGELE und R. SAIVE

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 23. Dezember 1985)

Summary

The reaction of 2-borolenes and 3-borolenes C_4H_6BR ($R = Ph, Me, C_6H_{11}, OMe$) with Mn, Fe, and Co carbonyls leads to dehydrogenating complexation with formation of simple, i.e. C-unsubstituted (η^5 -borole)metal complexes. Thus, $Mn_2(CO)_{10}$ gives the triple-decked complexes $(\mu-\eta^5-C_4H_4BR)[Mn(CO)_3]_2$ ($R = Ph, OMe$). By irradiation of $Fe(CO)_5$ the half-sandwich complexes $Fe(CO)_3(\eta^5-C_4H_4BR)$ ($R = Ph, Me, C_6H_{11}, OMe$) are formed, whereas $Co_2(CO)_8$ yields the dinuclear complexes $(\mu-CO)_2[Co(CO)(\eta^5-C_4H_4BR)]_2(Co-Co)$ ($R = Ph, Me$). A low-temperature X-ray structure determination of $Fe(CO)_3(\eta^5-C_4H_4BPh)$ is described in detail.

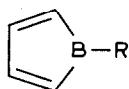
Zusammenfassung

Umsetzung von 2-Borolenen und 3-Borolenen C_4H_6BR ($R = Ph, Me, C_6H_{11}, OMe$) mit Carbonylen von Mn, Fe und Co führt unter dehydrierender Komplexierung zur Bildung von einfachen, d.h. C-unsubstituierten (η^5 -Borol)metall-Komplexen. So liefert $Mn_2(CO)_{10}$ die Tripeldecker-Komplexe $(\mu-\eta^5-C_4H_4BR)-[Mn(CO)_3]_2$ ($R = Ph, OMe$). $Fe(CO)_5$ ergibt unter Bestrahlung die Halbsandwich-Verbindungen $Fe(CO)_3(\eta^5-C_4H_4BR)$ ($R = Ph, Me, C_6H_{11}, OMe$), während $Co_2(CO)_8$ die Zweikernkomplexe $(\mu-CO)_2[Co(CO)(\eta^5-C_4H_4BR)]_2(Co-Co)$ ($R = Ph, Me$) bildet. Eine Tieftemperaturröntgenstrukturbestimmung von $Fe(CO)_3(\eta^5-C_4H_4BPh)$ wird ausführlich beschrieben.

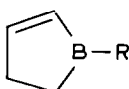
Wie wir erstmals 1976 fanden [2], vermögen 1*H*-Borole I als 4e-Liganden Übergangsmetall-Komplexe zu bilden [3]. Qualitative MO-Betrachtungen zeigen,

* Für V. Mitteilung siehe Lit. 1.

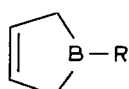
dass sich 1*H*-Borole durch einen kleinen HOMO/LUMO-Abstand auszeichnen und wie Cyclopentadienone im allgemeinen monomer nicht existenzfähig sein können [1]. Jede allgemeine Synthesestrategie zur Darstellung von (Borol)metall-Komplexen muss daher freie 1*H*-Borole als Ligandenvorläufer ausschliessen. Dagegen können die gut zugänglichen 2-Borolene II und 3-Borolene III [4], wie bereits kurz mitgeteilt [5], mit geeigneten Substraten zu (Borol)metall-Komplexen reagieren. Diesen Reaktionstyp nennen wir dehydrierende Komplexbildung.



(I)



(II)



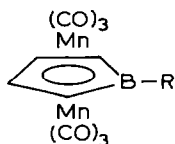
(III)

(a, R = Ph; b, R = Me; c, R = C₆H₁₁; d, R = OMe)

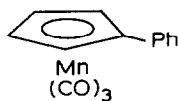
Die Klasse der Carbonylmetalle ermöglicht eine Reihe wertvoller dehydrierender Komplexbildungsreaktionen. Wir berichten hier über die Reaktionen von Borolenen II und III mit Carbonylen von Mn, Fe und Co. Mit Ni(CO)₄ und Cr(CO)₆ sind uns keine dehydrierenden Komplexbildungen gelungen. Die Reaktionen mit Ru₃(CO)₁₂ [5], Os₃(CO)₁₂ und V(CO)₆ sollen an anderer Stelle behandelt werden.

Präparative Ergebnisse

Die Phenylborolene IIa und IIIa reagieren mit Mn₂(CO)₁₀ bei ca. 160°C zum bräunlich roten Tripeldecker-Komplex IVa [5]. Mit IIa werden wegen seiner geringeren Zersetzlichkeit bessere Ausbeuten (ca. 38%) erzielt, insbesondere wenn kein Lösungsmittel verwendet wird. Als Nebenprodukt findet man überraschenderweise Tricarbonyl(η⁵-phenylcyclopentadienyl)mangan (V) [6]; offenbar unterliegen IIa und IIIa der bekannten Carbonylierung von Triorganoboranen durch CO [7]. Bei der Umsetzung von 1-(Methoxy)-2-borolen (IIb) mit Mn₂(CO)₁₀ erhält man IVd in nur geringer Ausbeute. Das Borolen IIb wird teilweise durch Umverteilungsreaktionen verbraucht, während das Mn₂(CO)₁₀ teilweise durch Valenzdisproportionierung verloren geht.



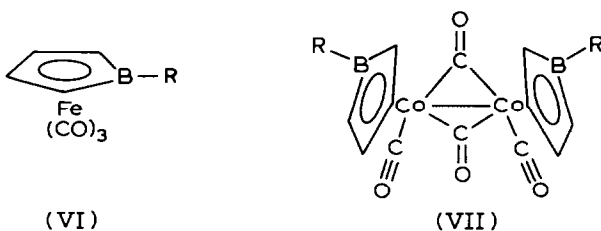
(IV)



(V)

Mit Fe(CO)₅ reagieren die Borolene IIa, b, d, IIIa und c unter Bestrahlung in Tetrahydrofuran zu den gelben (Borol)tricarbonylisen-Komplexen VIa–d, die in dieser Weise allgemein und bequem zugänglich sind. Thermische Reaktionen von Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉ und Fe₃(CO)₁₂ mit IIa oder IIIa liefern ebenfalls den Borol-Komplex VIa, jedoch nur in geringer Ausbeute. Die 1-(Methoxy)-Verbindung VIb kann am Bor-Atom erwartungsgemäss nucleophil substituiert werden [8]. So erhält man mit Al₂Me₆ in Hexan glatt die 1-Methyl-Verbindung VIb; diese indirekte Synthese von VIb ist experimentell weniger anspruchsvoll als die direkte Synthese aus IIb.

Mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagieren die Borolene IIa, b und IIIa in siedendem Hexan zu den gut kristallisierenden Zweikern-Komplexen VIIa und VIIb. Die analoge Reaktion der 1-(Methoxy)-Verbindung II d gelingt wegen der sehr starken Tendenz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zur Valenzdisproportionierung nicht.



Wenn diese dehydrierenden Komplexierungsreaktionen mit 3-Borolenen III durchgeführt werden, beobachtet man in aller Regel eine schnellere Isomerisierung $\text{III} \rightarrow \text{II}$ [4,9], die zum Beispiel bei ^{11}B -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle erkennbar ist.

Spektren und Konstitution

Einige Daten der neuen Verbindungen sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt. Alle Komplexe zeigen im ^1H -NMR-Spektrum für den Borol-Ring ein charakteristisches Paar von Multipletts (ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -Spektrum) (Tabelle 2). In den Phenyl-Verbindungen sind die Protonen 2-H und 5-H im Vergleich zu den Methyl-Verbindungen (vgl. VIa/VIb bzw. VIIa/VIIb) durch den Anisotropie-Effekt der Phenyl-Gruppe um 0.5–0.6 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die ^{11}B -NMR-Signale liegen im Erwartungsbereich für starke Bor–Metall-Wechselwirkungen [15].

Im IR-Spektrum zeigen alle Verbindungen des Typs IV und des Typs VI drei starke $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tabelle 3), wie sie für $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppierungen mit stark gestörter C_{3v} -Symmetrie typisch sind. Die Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren von VIa und IVa zeigen keinen Hinweis auf Rotationsbehinderung der $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppen.

Die Komplexe VIIa und VIIb besitzen zwei verbrückende und zwei terminale CO-Gruppen. In Lösung liegen sie als *cis*-Isomere vor, wie aus dem Vergleich mit $[\text{Co}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]_2(\text{Co}-\text{Co})$ folgt [14]. Im Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum von VIIa findet man bei -70°C in CD_2Cl_2 je ein scharfes Signal für die verbrückenden (241.1 ppm) und die terminalen (200.6 ppm) CO-Gruppen.

Die IR-Daten zeigen ferner, dass die Rückbindung bei Borol-Liganden ausgeprägter ist als bei Butadien- oder Cyclobutadien-Liganden. Dies leitet man aus der kurzwelligeren Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden und der geringeren Kopplung der CO-Gruppen ab [16]. Komplexe mit Heterosubstituenten am Bor (IVd, VI d und $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4\text{BNPr}_2)$ [1]) zeigen ein komplizierteres Verhalten, weil hier sowohl induktive wie auch mesomere Effekte wirksam sind.

(Borol)metallat-Ionen wie Tricarbonyl(η^5 -1-phenylborol)manganat (VIII) [17] oder (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -1-phenylborol)ferrat (IX) [18] und Cyclopentadienid (X) können als isolobale Systeme betrachtet werden. Der Vergleich von $\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ mit IVa zeigt dann, dass das Manganat VIII merklich

TABELLE 1
PRÄPARATIVE DATEN UND C,H-ANALYSEN

Komplex	Molmasse	MS ^a	Analysen (gef. (ber.) (%))		Farbe	Schmp./Zers. (°C)
			C	H		
IVa [5]	C ₁₆ H ₉ BMn ₂ O ₆ 417.9	418	45.81 (45.98)	2.25 (2.17)	bräunlich rot	128–130/225
IVd	C ₁₁ H ₇ BMn ₂ O ₇ 371.9	372	35.67 (35.53)	1.99 (1.90)	dunkelrot	114–116/ > 150
VIa	C ₁₃ H ₉ BFeO ₃ 279.9	280	55.66 (55.79)	3.29 (3.24)	hellgelb	39–40/ > 250
VIIb	C ₈ H ₇ BFeO ₃ 217.8	218	44.04 (44.12)	3.38 (3.24)	gelb	– ^b
VIIc	C ₁₃ H ₁₅ BFeO ₃ 285.9	286	54.79 (54.61)	5.29 (5.29)	gelb	– ^b
VIIId	C ₈ H ₇ BFeO ₄ 233.8	234	40.88 (41.10)	3.03 (3.02)	goldgelb	– ^b
VIIa	C ₂₄ H ₁₈ B ₂ Co ₂ O ₄ 509.9	510 ^c	56.38 (56.53)	3.53 (3.56)	rotgolden	–/160
VIIb	C ₁₄ H ₁₄ B ₂ Co ₂ O ₄ 385.8	386	43.46 (43.59)	3.74 (3.66)	rotgolden	110/155–160

^a Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekül-Ions. ^b Öl. ^c Dominierende Ionen sind [Co₂(C₄H₄BPh)_n]⁺ mit n = 2 (398) und 3 (538).

TABELLE 2
 ^1H - UND ^{11}B -NMR-SPEKTREN

Komplex	^1H -NMR ^a			^{11}B -NMR ^b	Solvens
	Borol-Ring		Substituent		
	2-H,5-H	3-H,4-H			
IVa [5]	2.84m (2H)	5.18m (2H)	7.42m (Ph)	19.7	C_2Cl_4
IVd	2.07m (2H)	4.95m (2H)	3.57s (MeO)	25.2	CDCl_3
VIa	3.76m (2H)	5.48m (2H)	7.65m (2H_o), 7.32m ($2\text{H}_m, \text{H}_p$)	20.2	CD_2Cl_2
VIb	3.23m (2H)	5.36m (2H)	0.43s (Me)	22.4	CD_2Cl_2
VIc	3.13m (2H)	5.10m (2H)	1.15–1.75m (C_6H_{11})	25.3	C_2Cl_4
VI d	2.83m (2H)	5.18m (2H)	3.52s (MeO)	27.6	C_2Cl_4
VIIa	4.39m (4H)	5.47m (4H)	7.86m (4H_o), 7.35m ($4\text{H}_m, 2\text{H}_p$)	25.5	CD_2Cl_2
VIIb	3.81m (4H)	5.21m (4H)	0.62s (2Me)	27.9	CDCl_3

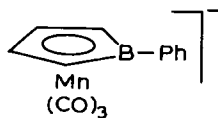
^a δ -Werte (ppm), gegen int. TMS, 60 MHz. ^b δ -Werte (ppm), gegen ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

TABELLE 3
 $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN UND VERGLEICHSDATEN

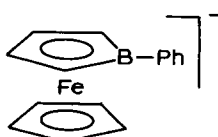
Komplex	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$\bar{\nu}(\text{CO})$	Solvens	Lit.
IVa	2028, 1971, 1958	1986	Pentan	[5]
IVd	2032, 1972, 1961	1988	Hexan	
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ^a	2028, 1946	1973	C_6H_{12} ^b	[10]
VIa	2064, 2007, 1998	2023	Pentan	
VIb	2063, 2002, 1998	2021	Pentan	
VIc	2062, 2000, 1999	2020	Pentan	
VI d	2066, 2005, 1996	2022	Hexan	
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BNPr}^i_2)$	2060, 1994, 1990	2015	Hexan	[1]
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)$ ^c	2053, 1982	2006	Pentan	[11]
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)$ ^a	2056, 1990, 1980	2008	Hexan	[12]
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)$	2048, 1981, 1974	2001	Hexan	[13]
VIIa	2054, 2028, 1846 ^d		CH_2Cl_2	
VIIb	2057, 2028, 1855 ^e		Hexan	
$[\text{Co}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]_2(\text{Co}-\text{Co})$	2038, 2016, 1824 ^f		C_6H_{12} ^b	[14]

^a Werte gerundet. ^b Cyclohexan. ^c Eigene Messung. ^d Intensitätsverhältnis 11.5/4.8/10. ^e Intensitätsverhältnis 14/6/10. ^f *Cis*-Isomer, Intensitätsverhältnis 19.6/5.7/10.

schwächere Donatoreigenschaften als das Cyclopentadienid (X) besitzt, wie das bereits für das Ferrat IX gefunden worden ist [18].



(VIII)



(IX)



(X)

Die Struktur von $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ (VIa)

Wir beschreiben hier erstmals die Struktur eines monofacial gebundenem Borol-Liganden. Strukturdaten von Tripeldecker-Komplexen mit

(Fortsetzung s. S. 160)

TABELLE 4
DIE ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURKOEFFIZIENTEN ^a VON VIa

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Fe	0.15775(1)	0.06937(4)	0.36773(2)				
C(1)	0.0820(1)	0.2539(3)	0.3143(2)	O(1)	0.0356(1)	0.3752(3)	0.2796(2)
C(2)	0.1675(1)	-0.0989(3)	0.2485(2)	O(2)	0.17083(9)	-0.2072(3)	0.1731(1)
C(3)	0.0882(1)	-0.1100(3)	0.4337(2)	O(3)	0.0447(1)	-0.2280(3)	0.4748(1)
C(11)	0.2625(1)	-0.0274(3)	0.4606(1)	H(11)	0.2728(1)	-0.1955(3)	0.4889(1)
C(12)	0.2168(1)	0.1374(4)	0.5151(2)	H(12)	0.1901(1)	0.1158(4)	0.5935(2)
C(13)	0.2116(1)	0.3336(3)	0.4513(2)	H(13)	0.1807(1)	0.4841(3)	0.4741(2)
C(14)	0.2535(1)	0.3026(3)	0.3520(2)	H(14)	0.2556(1)	0.4209(3)	0.2859(2)
B	0.2948(1)	0.0726(4)	0.3548(2)				
C(21)	0.3499(1)	-0.0353(3)	0.2683(2)				
C(22)	0.3639(1)	0.0699(3)	0.1687(2)	H(22)	0.3381(1)	0.2324(3)	0.1532(2)
C(23)	0.4098(1)	-0.0286(4)	0.0896(2)	H(23)	0.4190(1)	0.0564(4)	0.0135(2)
C(24)	0.4438(1)	-0.2365(4)	0.1082(2)	H(24)	0.4789(1)	-0.3148(4)	0.0463(2)
C(25)	0.4326(1)	-0.3434(4)	0.2066(2)	H(25)	0.4600(1)	-0.5038(4)	0.2221(2)
C(26)	0.3859(1)	-0.2440(3)	0.2853(2)	H(26)	0.3772(1)	-0.3297(3)	0.3613(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	Atom	U_{eq}
Fe	2.42(1)	2.12(1)	2.74(1)	0.095(9)	-0.213(8)	-0.14(1)		
C(1)	3.38(9)	3.2(1)	4.5(1)	0.01(8)	-0.74(8)	-0.14(8)		
C(2)	2.81(8)	3.4(1)	3.37(8)	-0.32(7)	-0.09(7)	-0.31(8)		
C(3)	3.20(9)	3.1(1)	3.67(9)	0.42(7)	0.14(7)	-0.17(7)		
O(1)	5.4(1)	4.23(9)	8.3(1)	1.59(1)	-2.39(9)	0.60(9)		
O(2)	4.94(9)	5.9(1)	4.50(8)	-0.69(8)	0.38(7)	-2.31(8)		
O(3)	4.95(8)	4.36(9)	6.1(1)	-0.65(7)	1.64(7)	0.70(8)		
C(11)	2.92(8)	3.2(1)	3.30(8)	0.01(7)	-0.76(7)	0.32(7)	H(11)	4.8(6)
C(12)	3.70(9)	4.2(1)	2.98(8)	-0.16(8)	-0.59(7)	-0.58(8)	H(12)	5.6(7)
C(13)	4.0(1)	2.71(9)	4.5(1)	-0.23(8)	-0.80(8)	-1.15(8)	H(13)	5.3(7)
C(14)	3.38(9)	2.36(8)	4.2(1)	-0.62(7)	-0.57(7)	0.09(7)	H(14)	4.0(6)
B	2.39(8)	2.84(9)	3.51(9)	-0.36(8)	-0.60(7)	0.36(8)		
C(21)	2.18(7)	2.83(9)	3.88(9)	-0.29(6)	-0.45(6)	0.43(7)		
C(22)	2.89(8)	3.44(9)	3.88(9)	-0.37(8)	-0.37(7)	0.64(8)	H(22)	3.6(6)
C(23)	4.2(1)	5.3(1)	3.7(1)	-0.7(1)	0.26(8)	0.19(9)	H(23)	6.1(7)
C(24)	3.8(1)	5.2(1)	5.1(1)	-0.2(1)	0.52(9)	-1.4(1)	H(24)	8.1(9)
C(25)	3.17(9)	3.1(1)	6.2(1)	-0.06(8)	-0.09(9)	-0.5(1)	H(25)	5.1(6)
C(26)	2.77(8)	2.84(9)	4.6(1)	-0.16(7)	-0.23(7)	0.59(8)	H(26)	4.7(6)

^a Form des Temperaturfaktors: $\exp. [-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots U_{12}hka^*b^* + \dots)]$; U_{ij} in 10^4 pm².

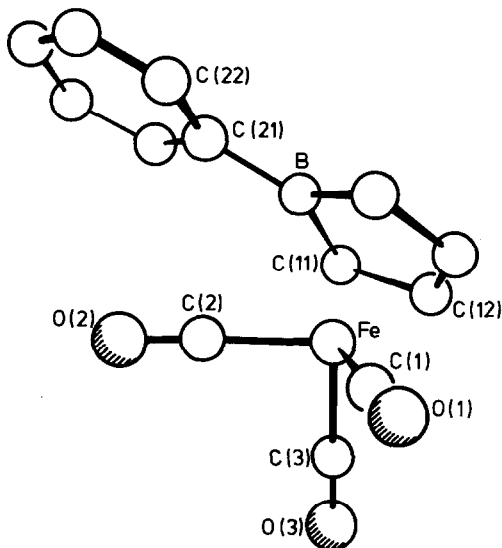


Fig. 1. Die Geometrie von VIa.

zentralem Borol-Liganden sind bereits verfügbar [2,18].

VIa kristallisiert als Van der Waals-Kristall mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Figur 1 gibt eine Ansicht des Moleküls VIa, aus der auch die Numerierung der Atome ersichtlich ist. Figur 2 zeigt die Rotationsstellung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppierung. Die Lage- und Temperaturparameter sind in Tabelle 4, wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel in Tabelle 5 und Interplanarwinkel zwischen wichtigen Ebenen in Tabelle 6 zusammengestellt.

Das Molekül VIa zeigt, abgesehen von der Rotationsstellung der Phenyl-Gruppe, eine sehr wenig gestörte C_3 -Symmetrie. Die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zeigt die für $(\eta^5\text{-Borol})\text{tricarbonylisen-Komplexe}$ vorhergesagte Grundzustandskonformation [19]. Der Diederwinkel $\text{C}(21)\text{-B-C}(2)\text{-O}(2)$ beträgt nur 1.6° ; zugleich ist der Abstand $\text{C}(2)\text{-B}$ mit 266.0 ppm ein bemerkenswert kurzer Kontakt.

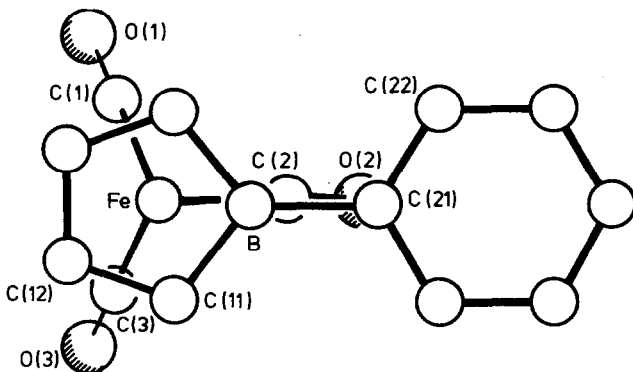
Fig. 2. Die Rotationsstellung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppierung in VIa.

TABELLE 5
 BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON VIa

Fe–C(1)	178.6(2)	Fe–C(1)–O(1)	178.1(2)
Fe–C(2)	179.1(2)	Fe–C(2)–O(2)	177.6(2)
Fe–C(3)	179.0(2)	Fe–C(3)–O(3)	178.6(2)
C(1)–O(1)	113.5(2)	C(1)–Fe–C(2)	97.4(1)
C(2)–O(2)	113.5(2)	C(2)–Fe–C(3)	96.1(1)
C(3)–O(3)	114.1(2)	C(3)–Fe–C(1)	94.8(1)
Fe–C(11)	213.3(2)	B–C(11)–C(12)	109.2(2)
Fe–C(12)	207.5(2)	C(11)–C(12)–C(13)	110.0(2)
Fe–C(13)	207.9(2)	C(12)–C(13)–C(14)	109.8(2)
Fe–C(14)	213.2(2)	C(13)–C(14)–B	108.9(2)
Fe–B	228.6(2)	C(11)–B–C(14)	101.7(2)
B–C(11)	154.3(3)		
C(11)–C(12)	142.6(3)	C(11)–B–C(21)	129.6(2)
C(12)–C(13)	141.7(3)	C(14)–B–C(21)	128.6(2)
C(13)–C(14)	143.5(3)	B–C(21)–C(22)	121.4(2)
C(14)–B	154.3(3)	B–C(21)–C(26)	121.7(2)
B–C(21)	156.3(3)		
C(21)–C(22)	140.3(2)	C(21)–C(22)–C(23)	121.9(2)
C(22)–C(23)	138.5(3)	C(22)–C(23)–C(24)	119.9(2)
C(23)–C(24)	138.7(3)	C(23)–C(24)–C(25)	119.8(2)
C(24)–C(25)	138.6(3)	C(24)–C(25)–C(26)	119.9(2)
C(25)–C(26)	139.1(3)	C(25)–C(26)–C(21)	121.6(2)
C(26)–C(21)	140.2(2)	C(26)–C(21)–C(22)	116.9(2)

Der Borol-Ligand ist längs der Linie C(11)–C(14) um 6.1° gefaltet, so dass sich der Abstand Fe–B vergrößert. Die Abstände C–C im Ring sind für C(12)–C(13) etwas kürzer als für C(11)–C(12) bzw. C(13)–C(14). Das gleiche Muster ist von (η^4 -Butadien)Fe(CO)₃-Gruppierungen bekannt [20]; in der Tat zeigen qualitative MO-Betrachtungen, dass konjugierte Dien-Liganden und Borol-Liganden in diesem Punkt sehr ähnlich sein werden. Die Abstände B–C im Ring sind mit 154.3(3) pm deutlich verkürzt im Vergleich zu C–B-Einfachbindungen (z.B. 157.8(1) pm in BMe₃ [21], 157.1(3) und 158.9(5) pm in BPh₃ [22]; exocyclische B–C-Abstände in Komplexen liegen typisch zwischen 156.7(4) und 157.4(4) in [η^5 -C₆H₄-(BMe)₂S]Fe(CO)₃ [23] und 159.4(9) pm in Co(η^6 -C₅H₅BMe)₂ [24]). Die Abstände im Ring zeigen also deutlich die Rückbindung vom Metall in das LUMO des Borol-Liganden.

Die Verknüpfung des Fe-Atoms mit dem Borol-Ring wird am deutlichsten aus einer Projektion der beteiligten Atome in die Ebene der Ring-C-Atome (Figur 3).

TABELLE 6
 DEFINITION EINIGER BESTER EBENEN UND WINKEL (°) ZWISCHEN DEN EBENEN IN VIa

Ebene A [C(11)···C(14)]	◀A,B 6.1
Ebene B [C(11),B,C(14)]	◀B,C 8.1
Ebene C [C(21)···C(26)]	◀A,D 3.3
Ebene D [C(1)···C(3)]	

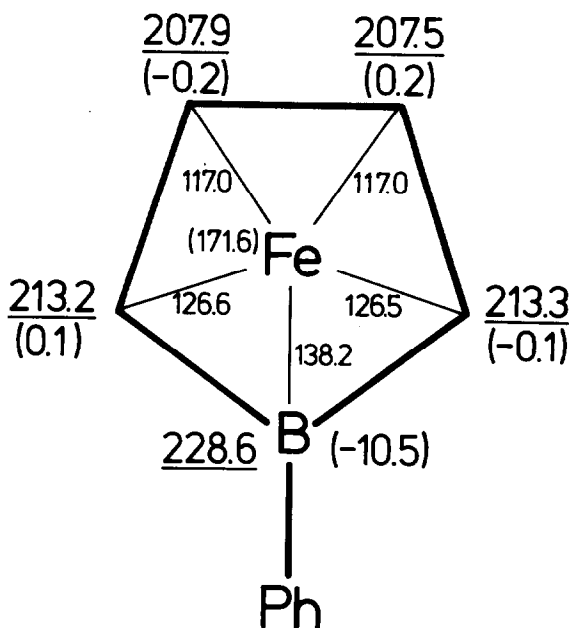


Fig. 3. Die Lage des Eisen-Atoms, bezogen auf die beste Ebene durch die Ring-C-Atome. Die unterstrichenen Zahlen geben den Abstand der Atome vom Fe-Atom an, die eingeklammerten Zahlen sind die Abstände von der Bezugsebene, die übrigen Zahlen geben die Projektion der Bindungslängen auf die Bezugsebene (pm).

Das Fe-Atom ist um 6.9 pm aus dem geometrischen Schwerpunkt der Projektion des C_4B -Rings in Richtung auf C(12) und C(13) verschoben. Diese azentrische Bindung (slip distortion) findet sich immer in Komplexen unsymmetrischer cyclischer Liganden und ermöglicht eine erhöhte Überlappung zwischen Metall- und Ligandenorbitalen. Der Abstand Fe-B von 228.6(2) pm entspricht der Erwartung für eine bindende Wechselwirkung; so findet man z.B. 227.7(< 4) bzw. 228.2(< 4) pm in $[\eta^5-C_6H_4(BMe)_2S]Fe(CO)_3$ [23], 203.9(12) pm in $[(\eta^6-C_5H_5BMe)Fe(CO)_2]_2$ (Fe-Fe) [25] und 226(1) pm in $[\eta^5-PhB(CHCH)_2SiMe_2]Fe(CO)_3$ [26]. Der Borol-Ring in VIa ist damit als η^5 -Ligand zu betrachten.

Ein Vergleich mit Strukturdaten von Tricarbonyl(η^4 -dien)eisen-Komplexen [27] einerseits und von $(\eta^4-C_4H_4)Fe(CO)_3$ [28,29] andererseits liegt nahe. In Tricarbonyl(η^4 -dien)eisen-Komplexen findet man eine starke Störung der C_{3v} -Symmetrie der $Fe(CO)_3$ -Gruppe, so dass typischerweise ein kleiner Winkel C-Fe-C von 92 (Bereich 89–94)° und zwei grosse Winkel C-Fe-C von 100 (Bereich 95–103)° vorliegen [27]. In VIa ist diese Störung mit Winkeln C-Fe-C von 94.8(1), 96.1(1) und 97.4(1)° nur schwach ausgeprägt. In $(\eta^4-C_4H_4)Fe(CO)_3$ konnten weder in Strukturbestimmungen durch Elektronenbeugung [28] noch mikrowellenspektroskopisch [29] Abweichungen von lokaler C_{3v} -Symmetrie der $Fe(CO)_3$ -Gruppe spezifiziert werden. Für das Tetraphenyl-Derivat $(\eta^4-C_4Ph_4)Fe(CO)_3$ wurden im Kristall Winkel C-Fe-C von 94.8(6), 98.0(6) und 98.1(6)° gefunden [30]. VIa steht also in dieser Hinsicht einem η^4 -Cyclobutadien-Komplex näher als einem η^4 -Butadien-Komplex. Wir sehen auch hierin einen Hinweis auf die cyclische Konjugation und damit grössere Elektronendelokalisierung im η^5 -Borol-Liganden.

Experimentelles

Alle Versuche wurden mit Hilfe der üblichen Schlenktechnik und mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von O₂-Spuren befreit.

1. μ -(η^5 -1-Phenylborol)-bis(tricarbonylmangan) (IVa)

Ein Gemisch von 10.79 g (76.0 mmol) IIa [4] und 5.97 g (15.3 mmol) Mn₂(CO)₁₀ wird 2 d auf 155–160°C erhitzt. Man destilliert alles Flüchtige (im wesentlichen IIa) bei 40°C/10⁻⁶ bar ab. Chromatographische Aufarbeitung des Rückstands an Al₂O₃ (7% H₂O) mit Pentan unter Lichtausschluss liefert als erste gelbe Zone 2.0 g (34%) unumgesetztes Mn₂(CO)₁₀ und als zweite gelbe Zone 0.24 g (0.86 mmol; 8.4%, bezogen auf umgesetztes Mn₂(CO)₁₀) von V [6], identifiziert durch MS, ¹H-NMR und IR. Mit Pentan/CH₂Cl₂ (4/1) eluiert man als bräunlich orangerote Zone 1.60 g (3.83 mmol; 38%, bezogen auf umgesetztes Mn₂(CO)₁₀) von IVa; bräunlich rote Kristalle aus Pentan, lichtempfindlich, Schmp. 128–130°C [5], Zers. 225°C.

¹³C-NMR-Spektrum (δ (¹³C) (ppm) (*J* (Hz))), 67.88 MHz, 30°C, Aceton-*d*₆, digitale Auflösung 2.26 Hz/Punkt). Borol-Ring: 58.2 d(br) (¹*J* ≈ 183) (C(2), C(5)), 78.8 dd (¹*J* 197) (C(3), C(4)); bei –65°C 58.2 d (scharf) (¹*J* 172), 78.8 dd (¹*J* 190); Phenyl-Gruppe: 128.5 dd (¹*J* 161) (2 C_m), 129.2 dt (¹*J* 161) (C_p), 133.9 dm (¹*J* 154) (2 C_o), 137.3 s (scharf, nur bei tiefen Temp. erkennbar) (C_i); Carbonyl-Gruppen: 222.0 s (auch bei –80°C scharf).

2. μ -[η^5 -1-(Methoxy)borol]-bis(tricarbonylmangan) (IVd)

2.50 g (6.41 mmol) Mn₂(CO)₁₀ und 1.85 g (19.3 mmol) 1-(Methoxy)-2-borolen II d [4] werden in 25 ml Mesitylen 2 d auf 160°C erhitzt. Man beobachtet die Bildung einer gelblichen Fällung und Gasentwicklung (ca. 65% des berechneten Volumens). Man entfernt alles Flüchtige bei 40°C/10⁻⁶ bar und extrahiert den Rückstand mit 100 ml Pentan. Chromatographische Aufarbeitung des Pentanextrakts an Al₂O₃ (7% H₂O) mit Pentan liefert als erste gelbe Zone 0.95 g (38%) unumgesetztes Mn₂(CO)₁₀ und aus der zweiten orangeroten Zone 0.284 g (0.72 mmol; 18%, bezogen auf umgesetztes Mn₂(CO)₁₀) eines Gemisches von Komplexen IV mit R = Bu und CH₂CH₂CH=CH₂, Schmp. 79–81°C [31]. Mit Pentan/CH₂Cl₂ (4/1) wird eine dritte rotbraune Zone mit 53 mg (0.14 mmol; 3.6%, bezogen auf umgesetztes Mn₂(CO)₁₀) IVd eluiert; in Lösung lichtempfindlich, kristallisiert aus Pentan bei –30°C in kurzen, dunkelroten Nadeln, Schmp. 114–116°C, ab 150°C Zers.

3. Tricarbonyl(η^5 -1-phenylborol)eisen (VIa)

1.60 g (8.2 mmol) Fe(CO)₅ und 2.40 g (16.9 mmol) IIa oder IIIa [4] in 20 ml THF werden in einer Duranglasapparatur mit einem Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler (TQ 150, Original Hanau, 150 W) 26 h bei 10–15°C bestrahlt. Man erhitzt dann 5–6 h zum Rückfluss, zieht alles Flüchtige im Vak. ab und chromatographiert an Al₂O₃ (7% H₂O) mit Pentan. Einengen des blassgelben Eluats und stufenweises Kühlen bis –80°C ergibt 1.70 g (6.1 mmol; 74%, bezogen auf Fe(CO)₅) hellgelbe Nadeln von VIa; in Lösung lichtempfindlich, Schmp. 39–40°C, ab 250°C Zers.

¹³C-NMR-Spektrum (δ (¹³C) (ppm) (*J* (Hz))), 67.88 MHz, 30°C, CH₂Cl₂/CD₂Cl₂, digitale Auflösung 2.04 Hz/Punkt). Borol-Ring: 75.8 m(br), bei –70°C 75.8 dm (¹*J* 156) (C(2), C(5)), 94.1 ddd (¹*J* 173) (C(3), C(4)); Phenyl-Gruppe: 128.1 dm (¹*J* 159)

(2 C_m), 129.1 dm (1J 160) (C_p), 135.3 dm (1J 155) (2 C_o), 136 s(br) (nur bei tiefen Temp. sichtbar) (C_i); Carbonyl-Gruppen: 211.0 s (auch bei -70°C scharf).

4. Tricarbonyl(η^5 -1-methylborol)eisen (VIb)

(a) *Durch dehydrierende Komplexierung.* 1.58 g (19.8 mmol) Iib [4] und 1.89 g (9.7 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 20 ml THF werden wie unter 3. umgesetzt. Man trennt im Scheidetrichter mit 120 ml Wasser und 120 ml Pentan und wäscht die Pentanphase zweimal mit 50 ml Wasser. Filtration durch Al_2O_3 (7% H_2O) und Chromatographie an Al_2O_3 (7% H_2O) (Säule 40×2 cm, gekühlt auf 10°C) mit Pentan ergibt ein gelbes Eluat. Man destilliert das Eluens bei Normaldruck ab und destilliert dann den öligen Rückstand bei $20^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar gegen einen auf -78°C gekühlten Finger, an dem sich 0.65 g (3.0 mmol; 31%, bezogen auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$) gelbe Nadeln von VIb abscheiden; gelbes licht- und luftempfindliches Öl, auch in Pentan sehr gut löslich.

(b) *Durch nucleophile Substitution aus VIa.* 80 mg (0.34 mmol) VIa in 3 ml Hexan werden bei -78°C mit 0.1 g (0.7 mmol) Al_2Me_6 in 1 ml Hexan versetzt. Man hält 24 h bei 45°C , versetzt bei -78°C mit Al_2O_3 (7% H_2O) und arbeitet wie oben auf; Ausbeute nicht bestimmt.

5. Tricarbonyl(η^5 -1-cyclohexylborol)eisen (VIc)

1.60 g (8.2 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 2.50 g (16.9 mmol) IIIc [4] werden wie unter 3. 100 h umgesetzt und chromatographisch aufgearbeitet. Man zieht das Pentan ab, destilliert den Rückstand bei $40^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar gegen einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger und erhält so 1.41 g (4.93 mmol; 60%, bezogen auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$) VIc als gelbes licht- und luftempfindliches Öl.

6. Tricarbonyl(η^5 -1-(methoxy)borol)eisen (VIId)

2.20 g (11.2 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 2.14 g (22.3 mmol) IIId [4] in 20 ml THF werden 70 h bei 55 – 60°C bestrahlt. Aufarbeitung wie unter 4a. liefert 0.58 g (2.48 mmol; 22%, bezogen auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$) VIId als bei -78°C gelbes Glas und oberhalb -50°C goldgelbes, licht- und luftempfindliches Öl.

7. Di- μ -carbonyl-bis[carbonyl(η^5 -1-phenylborol)cobalt](Co-Co) (VIIa)

20.0 g (141 mmol) IIIa [4] und 12 g (35 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in 150 ml Hexan 60 h unter Rückfluss erhitzt. Abfiltrieren des roten Feststoffs und Waschen mit Hexan ergibt Fraktion A. Die Mutterlaugen werden fast bis zur Trockne eingeeengt, mit 50 g Al_2O_3 (7% H_2O) versetzt und dann trockengesaugt. Dieses Material wird in eine Fritte (8 cm weit) überführt, die bereits 15 cm hoch mit Al_2O_3 (7% H_2O) beschickt ist. Man wäscht mit Hexan, bis dieses nur noch hellgelb ist, und eluiert dann die leuchtend hellrote Produktzone mit CH_2Cl_2 als Fraktion B. Das Material der vereinigten Fraktionen A und B wird aus CH_2Cl_2 /Hexan bei -60°C kristallisiert; man erhält so 12.5 g (24.5 mmol; 70%, bezogen auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) rotgoldene Plättchen von VIIa; Zers. 160°C .

8. Di- μ -carbonyl-bis[carbonyl(η^5 -1-methylborol)cobalt](Co-Co) (VIIb)

12.3 g (154 mmol) Iib [4] und 13.0 g (38 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in 150 ml Hexan 48 h auf 60°C erhitzt. Abziehen alles Flüchtigen und Chromatographie an Al_2O_3 (7% H_2O) mit Hexan liefert eine braune Zone von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und eine hellrote Zone mit 8.9 g (23.1 mmol; 61%, bezogen auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) VIIb; kristallisiert aus Hexan bei -78°C in rotgoldenen Plättchen, Schmp. 110°C , Zers. 155 – 160°C .

9. Strukturbestimmung von VIa

$\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ (VIa); Mol.-Masse: 279.87 g mol⁻¹; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), a 1660.3(5), b 600.7(2), c 1229.1(4) pm, β 91.66(2)°; $Z = 4$; U 1.225(1) nm³, $d_{\text{rönt.}}$ 1.517 g cm⁻³; Absorptionskoeffizient für Mo- K_α -Strahlung μ 12.2 cm⁻¹.

Messung: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD 4 (Fa. Enraf-Nonius, Delft/Niederlande); Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm); ω - 2θ -Methode mit $0.1 < \theta < 35^\circ$; Messtemperatur 213 K.

An einem quaderförmigen Kristall (0.1 × 0.3 × 0.5 mm) wurden 4260 Reflexe gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scans wurde durchgeführt. Bei der Strukturlösung [32] wurden 2668 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3.0\sigma(I)$ berücksichtigt. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Sämtliche Wasserstoffatome konnten durch Differenz-Fourier-Synthese gefunden werden; sie wurden dann an berechneten Lagen ($d(\text{C-H})$ 108 pm) eingesetzt, ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden angepasst. Die Verfeinerung [33] mit 172 Parametern führte zu $R = 0.028$ und $R_{\text{gew.}} = 0.038$, wobei $\omega^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0003F_0^2$ als Wichtungsschema verwendet wurde.

Dank

Wir danken den Herren Prof. G.M. Sheldrick, Prof. Dr. C. Krüger und Dr. R. Goddard für Hilfe bei Softwareproblemen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Arbeit grosszügig gefördert.

Literatur

- 1 G.E. Herberich und H. Ohst, Chem. Ber., 118 (1985) 4303.
- 2 G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und A. Frank, Angew. Chem., 88 (1976) 450; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 433; G.E. Herberich, J. Hengesbach, G. Huttner, A. Frank und U. Schubert, J. Organomet. Chem., 246 (1983) 141.
- 3 G.E. Herberich, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 381; ferner Lit. 1 und dort zitierte Lit.
- 4 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D.P.J. Köffer, H. Ohst und D. Söhnen, Chem. Ber., im Druck.
- 5 G.E. Herberich, B. Hessner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive und L. Zelenka, Angew. Chem., 95 (1983) 1024; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 996; Angew. Chem. Suppl., (1983) 1503.
- 6 A.N. Nesmeyanov, V.A. Sasanova, N.N. Sedova, L.S. Borodina und Yu.I. Volgin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 213 (1973) 1099.
- 7 H.C. Brown, Acc. Chem. Res., 2 (1969) 65.
- 8 Vgl. W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger und C. Krüger, J. Organomet. Chem., 131 (1977) 1; G.E. Herberich und B. Hessner, Chem. Ber., 115 (1982) 3115.
- 9 G.E. Herberich, B. Hessner und D. Söhnen, J. Organomet. Chem., 256 (1983) C23.
- 10 D.J. Parker und M.H.B. Stiddard, J. Chem. Soc. A, (1968) 2263.
- 11 G.F. Emerson, L. Watts und R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 131; D.C. Andrews und G. Davidson, J. Organomet. Chem., 76 (1974) 373.
- 12 J.D. Warren und R.J. Clark, Inorg. Chem., 9 (1970) 373.
- 13 R.H. Kochhar und R. Pettit, J. Organomet. Chem., 6 (1966) 272.
- 14 P. McArdle und A.R. Manning, J. Chem. Soc. A, (1970) 2123.
- 15 H. Nöth und B. Wrackmeyer, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Hrsg.), NMR Basic Principles and Progress, Bd. 14, Springer Verlag, Berlin 1978.
- 16 P.S. Braterman, Metal Carbonyl Spectra, Academic Press, New York, 1975, S. 169; J.K. Burdett, J. Chem. Soc. A, (1971) 1195.

- 17 D.P.J. Köffer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 18 G.E. Herberich, B. Hessner, J.A.K. Howard, D.P.J. Köffer und R. Saive, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 19 T.A. Albright und R. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1578.
- 20 F.A. Cotton, V.W. Day, B.A. Frenz, K.I. Hardcastle und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4522; F.H. Herbststein und M.G. Reisner, *Acta Crystallogr. B*, 33 (1977) 3304.
- 21 L.S. Bartell und B.L. Carroll, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3076.
- 22 F. Zettler, H.D. Hausen und H. Hess, *J. Organomet. Chem.*, 72 (1974) 157.
- 23 W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 262.
- 24 G. Huttner, B. Krieg und W. Gartzke, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3424.
- 25 G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3786.
- 26 G.E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 760.
- 27 A.J. Deeming, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 449.
- 28 H. Oberhammer und H.A. Brune, *Z. Naturforsch. A*, 24 (1969) 607; M.I. Davis und C.T. Speed, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 401.
- 29 E.A.C. Lucken, R. Pozzi und K.R. Ramaprasad, *J. Mol. Struct.*, 18 (1973) 377.
- 30 R.P. Dodge und V. Schomaker, *Acta Crystallogr.*, 18 (1965) 614.
- 31 M. Negele, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1984.
- 32 SDP-Programmsystem: B.A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningfeld und G.C. Bassi (Hrsg.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, 1978, S. 64.
- 33 SHELX 76-Programmsystem: G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, Cambridge, England, 1976.