

Azaborolinyl-Komplexe, XVIII [1]

η^5 -1,2-Azaborolinyl- η^6 -Aromaten-Sandwichkomplexe des Eisens

Azaborolinyl Complexes, XVIII [1]

η^5 -1,2-Azaborolinyl- η^6 -arene Sandwich Complexes of Iron

Günter Schmid*, Gerd Barbenheim und Roland Boese**

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Z. Naturforsch. **40b**, 787–793 (1985); eingegangen am 4. Februar 1985

1,2-Azaborolinyl, Arene, Sandwich Complexes, Iron

Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyl)iron can be transformed into cationic (1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyl)- η^6 -arene-iron sandwich complexes by the reaction with an excess of the arene (benzene (**1**), toluene (**2**), *o*-xylene (**3**), and mesitylene (**4**)), AlX_3 (X = Cl, Br) and aluminum at 80 °C with 60–70% yield. The sandwich cations are best isolated as PF_6^- salts. ^1H , ^{11}B , and ^{13}C NMR data indicate η^5 coordinated 1,2-azaborolinyl ligands and η^6 bound arenes, in agreement with X-ray structure investigations on **1** and **2**, using FeCl_4^{2-} and FeBr_4^{2-} anions because of the better crystal quality compared with the PF_6^- salts.

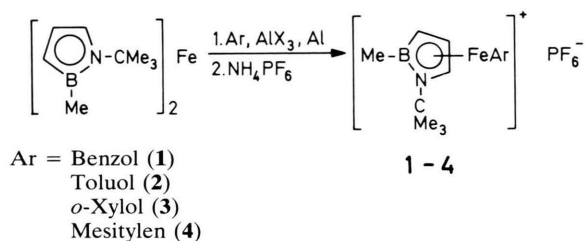
Die Störung des Cyclopentadienyl-Ligandensystems bei Ersatz zweier C-Atome durch die isoelektronische BN-Gruppe hat eine Reihe struktureller Konsequenzen zur Folge, die wir an zahlreichen 1,2-Azaborolinyl(Ab)-Übergangsmetall-Sandwich- und Halbsandwichkomplexen aufzeigen konnten [2–5]. Über die Veränderungen im chemischen Verhalten liegen erst spärliche Ergebnisse vor. So gelingt z. B. die Oxidation von Bis(η^5 -1,2-azaborolinyl)cobalt-Komplexen zu den Cobaltocenium-analogen Kationen [6] oder die oxidative und reduktive Spaltung der Eisen-Eisen-Bindung in $[\text{Ab}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ [7, 8] in Analogie zu den entsprechenden Cp-Verbindungen. Die Chemie am koordinierten Azaborolinyl-Ring scheint sich nach ersten orientierenden Versuchen durch die Anwesenheit der Bor- und Stickstoffatome aber erheblich von der des fixierten Cp-Liganden zu unterscheiden. Die Elektronegativitätsunterschiede zwischen Bor und Stickstoff machen das Boratom nucleophilen Teilchen gegenüber sehr reaktiv, während der Stickstoff elektrophilen Agenzien zugänglich ist. So führt z. B. die Reaktion von Ab_2TiCl_2 mit Lithiumorganylen nicht zur Substitution der Chlorliganden, sondern zur Quaternisierung des Bors [9]. Wir berichten nachfolgend über Austauschreaktionen von Azaborolinyllingen in Ab_2Fe -Sandwichkomplexen gegen Aromaten, wie sie von Nesmeyanov *et al.* am Ferrocen bereits 1963 beschrieben wur-

den [10], und die in unserem Fall zu den neuartigen 1,2-Azaborolinyl-aromat-eisen-Kationen führen.

Ergebnisse und Diskussion

Präparatives

Läßt man Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyl)eisen [2], in dem jeweiligen Aromaten (Ar) gelöst, mit AlCl_3 oder AlBr_3 in Gegenwart von Aluminiumpulver bei 80 °C *ca.* 3 h reagieren, so kann man das gebildete (1-*tert*-Butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyl)- η^6 -aromat-eisen-tetrachloroaluminat durch Zugabe von Wasser aus der organischen Phase entfernen und mittels NH_4PF_6 als PF_6^- -Salz in Ausbeuten von 60–70% ausfällen.



Über den Verbleib des abgelösten Azaborolinylliganden gibt das ^{11}B -NMR-Spektrum der Reaktionslösung Auskunft. Ein Signal bei 50 ± 1 ppm deutet darauf hin, daß der Ring in der 3-Position zum 1-*tert*-Butyl-2-methyl- Δ^4 -1,2-azaborolin protoniert wird, da Protonierung und Alkylierung von AbLi allgemein zu Δ^4 -1,2-Azaborolinen mit ^{11}B -Signalen bei 50 ppm führt [11]. Versuche, das Azaborolin zu isolieren, wurden von uns nicht unternommen.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Schmid.

** Röntgenstrukturanalyse.

	1 · $^{1/2}\text{FeCl}_4$	2 · $^{1/2}\text{FeBr}_4$
Raumgruppe	orthorhombisch, P bcn	orthorhombisch, P bcn
Z	8	8
Zelldimensionen a (Å)	13,559(3)	13,556(4)
b (Å)	15,772(5)	15,917(4)
c (Å)	15,407(5)	17,019(5)
V (Å ³)	3295(2)	3672(2)
Kristalldimensionen (mm)	0,14×0,10×0,10	0,18×0,10×0,06
Dichte, ber. (g/cm ³)	1,60	1,81
Absorptionskoeffizienten μ (cm ⁻¹) (Mo–K α , Graphit-Monochromator)	20,78	58,9
maximum/minimum-Transmission		
der empirischen Absorptionskorrektur	–	0,937/0,727
R_{Merg} vor/nach Absorptionskorrektur	–	0,0465/0,0139
Anzahl der unabhängigen Intensitäten	4135	2407
davon als beobachtet behandelt ($F_0 \geq 3,5\sigma(F)$)	2321	1453
2θ : ω -scan Datensammlung bis $2\theta_{\text{max}}$ (°)	60	45
Maximale Restelektronendichte (e/Å ³)	0,4	0,9
R -Werte R	0,052	0,070
R_w	0,039	0,062
$R_w = \Sigma(F_o - F_c) \cdot w^{-2} / \Sigma(F_o \cdot w^{-2})$		
$w = 1/\sigma^2(F_o) + G \cdot F_o^2$		
G	0,0000	0,0010

Tab. I. Kristall- und Strukturdaten von **1** · $^{1/2}\text{FeCl}_4$ und **2** · $^{1/2}\text{FeBr}_4$.Tab. II. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ bzw. isotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-8\pi^2U_{\text{iso}}(\sin\theta/\lambda)^2]$ für **1** · $^{1/2}\text{FeCl}_4$.
(Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}/U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	0,27496(4)	0,88616(3)	0,08592(3)	0,0431(3)	0,0488(3)	0,0430(3)	0,0046(3)	0,0016(3)	0,0050(3)
Fe(2)	0	0,73093(5)	0,25	0,0493(5)	0,0578(5)	0,0462(5)	0	–0,0002(4)	0
Cl(1)	0,07202(10)	0,64635(9)	0,14696(9)	0,0988(10)	0,1028(10)	0,0857(9)	–0,0335(8)	–0,0032(8)	0,0369(8)
Cl(2)	–0,10115(8)	0,81943(7)	0,16922(7)	0,0635(7)	0,0779(8)	0,0610(7)	0,0025(6)	–0,0044(6)	0,0167(6)
N(1)	0,1750(2)	0,9176(2)	–0,0090(2)	0,043(2)	0,039(2)	0,047(2)	0,001(2)	–0,000(2)	0,004(1)
B(2)	0,2351(3)	0,9964(3)	0,0071(3)	0,045(2)	0,041(2)	0,063(3)	0,005(2)	–0,001(3)	0,008(2)
C(3)	0,2200(3)	1,0088(3)	0,1030(3)	0,061(3)	0,052(3)	0,060(3)	–0,009(2)	–0,004(3)	0,008(3)
C(4)	0,1543(3)	0,9484(3)	0,1356(3)	0,055(3)	0,064(3)	0,056(3)	0,003(2)	0,015(2)	0,015(2)
C(5)	0,1288(3)	0,8936(2)	0,0688(2)	0,042(2)	0,053(2)	0,060(3)	0,003(2)	0,004(2)	–0,002(2)
C(6)	0,2989(3)	1,0487(3)	–0,0577(3)	0,074(3)	0,064(3)	0,076(3)	0,023(2)	–0,006(3)	–0,010(3)
C(7)	0,1419(3)	0,8770(3)	–0,0914(3)	0,069(3)	0,060(3)	0,054(3)	–0,006(2)	–0,014(2)	0,003(2)
C(8)	0,1317(4)	0,7816(3)	–0,0828(3)	0,103(4)	0,065(3)	0,087(4)	–0,021(3)	–0,015(3)	–0,019(3)
C(9)	0,2152(4)	0,8949(3)	–0,1631(3)	0,156(6)	0,090(4)	0,052(3)	–0,014(3)	0,007(3)	–0,017(4)
C(10)	0,0433(4)	0,9184(4)	–0,1121(4)	0,113(5)	0,129(5)	0,115(5)	–0,045(4)	–0,065(4)	0,048(4)
C(11)	0,4255(3)	0,8805(3)	0,0616(3)	0,051(2)					
C(12)	0,3811(3)	0,8077(3)	0,0283(3)	0,052(2)					
C(13)	0,3192(3)	0,7590(3)	0,0808(3)	0,055(2)					
C(14)	0,3018(3)	0,7832(3)	0,1665(3)	0,056(2)					
C(15)	0,3462(3)	0,8560(3)	0,1998(3)	0,054(2)					
C(16)	0,4081(3)	0,9047(3)	0,1473(3)	0,063(2)					
C(11')	0,4127(5)	0,8486(5)	0,0366(4)	0,056(3)					
C(12')	0,3528(5)	0,7775(4)	0,0471(4)	0,056(3)					
C(13')	0,3060(5)	0,7628(4)	0,1264(4)	0,064(3)					
C(14')	0,3191(5)	0,8194(4)	0,1950(4)	0,047(3)					
C(15')	0,3790(5)	0,8905(4)	0,1845(4)	0,057(3)					
C(16')	0,4258(5)	0,9051(4)	0,1052(3)	0,063(3)					
H(3)	0,2493(29)	1,0440(23)	0,1405(25)	0,066(14)					
H(4)	0,1247(28)	0,9426(24)	0,1953(28)	0,085(14)					
H(5)	0,0816(24)	0,8468(21)	0,0703(23)	0,073(12)					

Wird bei obiger Reaktion anstelle von Wasser Aceton verwendet, so können geringe Mengen der Komplexe in Form ihrer Tetrachloro- bzw. Tetra-bromoferrate(II) isoliert werden. Die Entstehung der Halogenoferrate(II) ist allerdings unklar und wohl auf die teilweise Zersetzung der Sandwichkomplexe zurückzuführen. Allerdings lieferten die FeCl_4^{2-} - und FeBr_4^{2-} -Salze gegenüber den PF_6^- -Derivaten die besseren Kristalle, weshalb sie für die Röntgenstrukturanalyse des Benzol- bzw. Toluolkomplexes verwendet wurden. Da die Tetrahalogenoferrate(II) Paramagnetismus bedingen, wurden alle NMR-Untersuchungen mit den leicht zugänglichen PF_6^- -Salzen durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen von

$\mathbf{1} \cdot \frac{1}{2}\text{FeCl}_4$ und $\mathbf{2} \cdot \frac{1}{2}\text{FeBr}_4$

Kristalle von $\mathbf{1} \cdot \frac{1}{2}\text{FeCl}_4$ und $\mathbf{2} \cdot \frac{1}{2}\text{FeBr}_4$, eingeschlossen in Glaskapillaren, wurden auf einem Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur vermessen. Die Datensammlung von $\mathbf{1} \cdot \frac{1}{2}\text{FeCl}_4$ erfolgte mit einem 96 step-scan und anschließendem

Profilfitting nach einem erlernten Profil [12, 13], beide Strukturlösungen wurden mit Patterson-Methoden durchgeführt, die Strukturverfeinerungen nach der Block-Kaskaden-Methode und die Darstellungen mit Hilfe des SHELXTL-Programmsystems [14] auf einem NOVA-3/12-Rechner (Data General). Mit Ausnahme der Ring-Wasserstoffatome wurden alle Wasserstoff-Atomlagen berechnet und als starre Gruppen mit dem 1,2-fachen isotropen Temperaturfaktor des U_{ij} -Tensors des zugehörigen Kohlenstoffatoms verfeinert (C–H-Abstand 0,96 Å, C–C–H- bzw. H–C–H-Winkel 120° bzw. 109°). Die Wasserstoffatome an den Ringen wurden aus einer Differenz-Fouriersynthese ermittelt und für $\mathbf{1} \cdot \frac{1}{2}\text{FeCl}_4$ mit einem gemeinsamen, für $\mathbf{2} \cdot \frac{1}{2}\text{FeBr}_4$ mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Der π -gebundene Benzolring von $\mathbf{1} \cdot \frac{1}{2}\text{FeCl}_4$ ist fehlgeordnet, wobei beide Ringe um ca. 30° um ihre 6-zählige Achse verdreht sind. Sie wurden als starre Gruppen mit den Wasserstoffatomen und sich gegenseitig zu 1 ergänzenden Besetzungsfaktoren verfeinert, wobei der Besetzungsfaktor für C(11) bis C(16) 0,610(5) und für C(11') bis C(16') 0,390(5) betrug.

Tab. III. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ bzw. isotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-8\pi^2U_{iso}(\sin\theta/\lambda)^2]$ für $\mathbf{2} \cdot \frac{1}{2}\text{FeBr}_4$. (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}/U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	0,2731(1)	0,8748(1)	0,0719(1)	0,045(1)	0,046(1)	0,042(1)	0,005(1)	0,002(1)	0,010(1)
Fe(2)	0	0,7315(2)	0,25	0,047(2)	0,044(2)	0,036(2)	0	−0,003(2)	0
Br(1)	0,1082(1)	0,8255(1)	0,3249(1)	0,063(1)	0,066(1)	0,045(1)	−0,002(1)	−0,007(1)	−0,019(1)
Br(2)	0,0771(1)	0,6422(1)	0,1513(1)	0,092(2)	0,073(1)	0,066(1)	−0,025(1)	−0,004(1)	0,028(1)
N(1)	0,1749(8)	0,9111(7)	−0,0123(6)	0,050(8)	0,032(7)	0,038(7)	−0,002(6)	0,002(6)	0,005(6)
B(2)	0,2285(11)	0,9889(10)	0,0093(9)	0,028(10)	0,040(11)	0,042(10)	0,014(8)	−0,009(8)	0,007(8)
C(3)	0,2109(10)	0,9915(9)	0,0959(8)	0,053(11)	0,063(11)	0,056(10)	−0,022(9)	0,002(8)	0,032(9)
C(4)	0,1479(12)	0,9278(11)	0,1167(10)	0,066(12)	0,062(13)	0,070(13)	0,030(10)	0,023(10)	0,011(10)
C(5)	0,1298(13)	0,8787(10)	0,0568(11)	0,071(13)	0,035(11)	0,077(13)	−0,006(11)	0,009(11)	0,000(9)
C(6)	0,2936(12)	1,0495(9)	−0,0431(8)	0,094(13)	0,049(11)	0,044(10)	0,021(8)	−0,020(9)	−0,009(10)
C(7)	0,1470(11)	0,08759(10)	−0,0918(10)	0,058(11)	0,040(11)	0,089(13)	−0,005(10)	−0,020(9)	0,016(9)
C(8)	0,1298(13)	0,7833(10)	−0,0892(10)	0,076(14)	0,067(13)	0,093(14)	0,009(12)	−0,025(11)	0,003(11)
C(9)	0,0494(15)	0,9172(13)	−0,1127(13)	0,101(17)	0,104(18)	0,134(19)	−0,027(16)	−0,041(14)	0,032(14)
C(10)	0,2271(15)	0,8937(11)	−0,1501(9)	0,134(18)	0,075(13)	0,075(13)	−0,044(11)	0,025(13)	−0,022(13)
C(11)	0,4182(7)	0,8607(8)	0,0327(5)	0,029(10)	0,109(16)	0,059(12)	0,007(11)	0,013(8)	0,020(11)
C(12)	0,3663(7)	0,7861(8)	0,0209(5)	0,088(14)	0,073(14)	0,037(10)	−0,001(10)	−0,003(10)	0,049(11)
C(13)	0,3142(7)	0,7497(8)	0,0829(5)	0,097(14)	0,023(9)	0,090(14)	0,006(10)	−0,031(12)	0,011(9)
C(14)	0,3141(7)	0,7879(8)	0,1567(5)	0,068(11)	0,054(11)	0,048(11)	0,006(9)	−0,003(9)	0,011(9)
C(15)	0,3660(7)	0,8626(8)	0,1684(5)	0,061(11)	0,065(12)	0,038(9)	−0,003(9)	−0,010(9)	0,002(9)
C(16)	0,4181(7)	0,8989(8)	0,1064(5)	0,032(9)	0,078(12)	0,051(10)	−0,010(10)	0,012(8)	0,024(9)
C(17)	0,3627(14)	0,9096(12)	0,2481(9)	0,091(14)	0,124(15)	0,046(10)	−0,031(12)	−0,011(11)	0,004(12)
H(3)	0,2384(68)	1,0247(55)	0,1337(49)	0,022(17)					
H(4)	0,1287(64)	0,9182(56)	0,1614(49)	0,022(17)					
H(5)	0,0958(80)	0,8350(67)	0,0511(65)	0,022(17)					

Tab. IV enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **1**· $^{1/2}\text{FeCl}_4$ und **2**· $^{1/2}\text{FeBr}_4$, in den Abbn. 1 und 2 sind die Strukturen der Kationen und Anionen beider Komplexe dargestellt.

Die diamagnetischen Kationen **1** und **2** enthalten beide η^6 -gebundene 1,2-Azaborolinyll- und η^6 -gebundene Aromatenringe, in Übereinstimmung mit der 18-Elektronenkonfiguration des Eisens. Wie Tab. IV zeigt, stimmen die Bindungsabstände und -winkel in beiden Verbindungen weitgehend über-

ein. Der Vergleich der Abstände und Winkel in den Azaborolinyllringen sowie der Ring-Eisen-Abstände mit den entsprechenden Daten von Ab_2Fe -Sandwichkomplexen [2] zeigt ferner, daß sich bei Ersatz eines Azaborolinyllringes durch Benzol (**1**) oder Toluol (**2**) keine signifikanten Unterschiede in den Ab-Fe-Wechselwirkungen ergeben.

Die prochiralen Eigenschaften der 1,2-Azaborolinyllringe bedingen für **1**–**4** die Bildung von Enantiomerenpaaren, die sich in der Verwendung der ver-

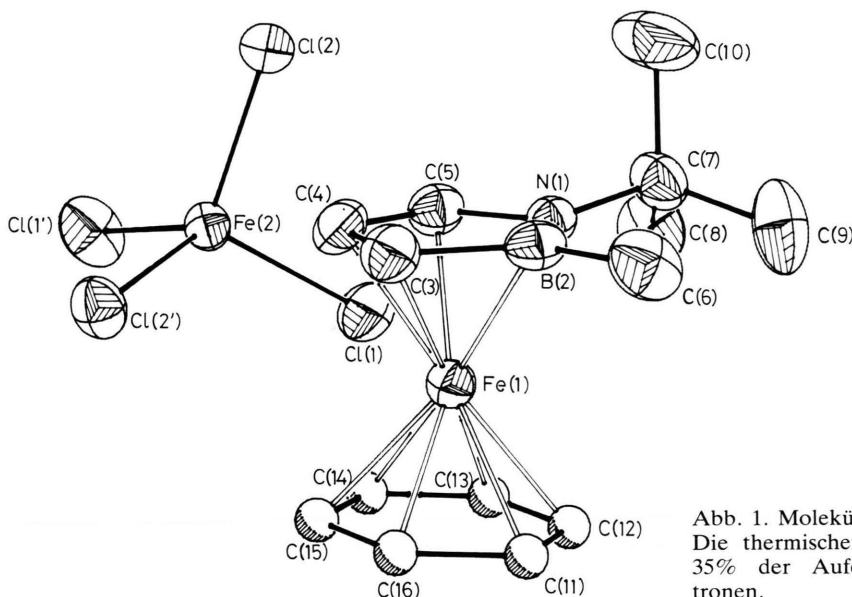


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** mit dem Anion FeCl_4^{2-} . Die thermischen Schwingungsellipsoide umschreiben 35% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen.

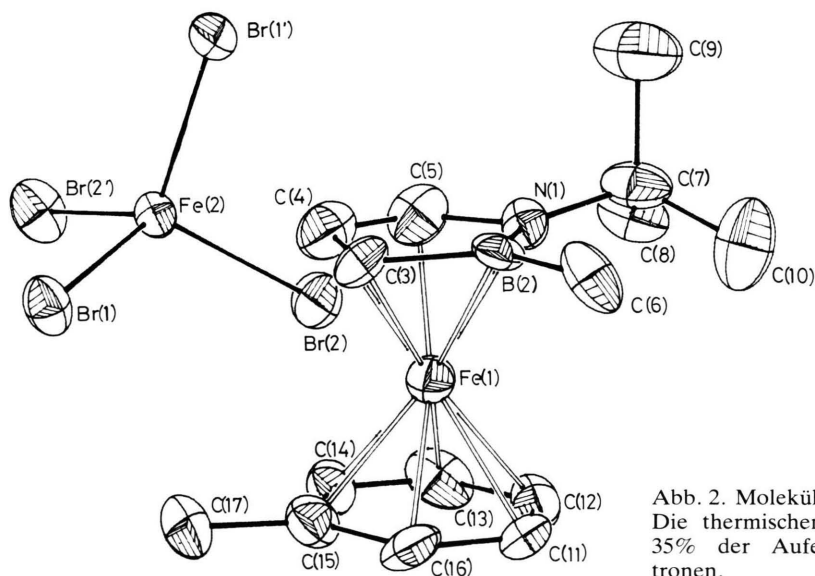


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** mit dem Anion FeBr_4^{2-} . Die thermischen Schwingungsellipsoide umschreiben 35% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen.

Tab. IV. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **1** · $^{1/2}\text{FeCl}_4$ und **2** · $^{1/2}\text{FeBr}_4$.

	1 · $^{1/2}\text{FeCl}_4$	2 · $^{1/2}\text{FeBr}_4$
Kation	Abstände	Abstände
Fe(1)–N(1)	2,055(7)	2,04(1)
Fe(1)–B(2)	2,188(8)	2,19(2)
Fe(1)–C(3)	2,089(8)	2,08(2)
Fe(1)–C(4)	2,056(8)	2,04(2)
Fe(1)–C(5)	2,003(7)	1,96(2)
Fe(1)–C(11)	2,078(7)	2,09(1)
Fe(1)–C(12)	2,095(7)	2,08(1)
Fe(1)–C(13)	2,095(7)	2,08(1)
Fe(1)–C(14)	2,076(7)	2,07(1)
Fe(1)–C(15)	2,058(7)	2,08(1)
Fe(1)–C(16)	2,059(7)	2,09(1)
B(2)–N(1)	1,507(7)	1,48(2)
B(2)–C(3)	1,505(8)	1,49(2)
C(3)–C(4)	1,396(8)	1,37(2)
C(4)–C(5)	1,388(7)	1,31(3)
C(5)–N(1)	1,406(6)	1,42(2)
B(2)–C(6)	1,558(8)	1,58(2)
N(1)–C(7)	1,491(7)	1,51(2)
Anion		
Fe(2)–Cl(1)	2,292(7)	Fe(2)–Br(1) 2,45(1)
Fe(2)–Cl(2)	2,319(7)	Fe(2)–Br(2) 2,44(1)
	Winkel	Winkel
C(5)–N(1)–B(2)	108,8(3)	108(1)
N(1)–B(2)–C(3)	101,3(4)	101(1)
B(2)–C(3)–C(4)	110,6(4)	110(1)
C(3)–C(4)–C(5)	108,5(4)	111(1)
C(4)–C(5)–N(1)	110,7(4)	110(1)
C(3)–B(2)–C(6)	129,6(4)	129(1)
N(1)–B(2)–C(6)	129,2(4)	130(1)
B(2)–N(1)–C(7)	131,1(4)	131(1)
C(5)–N(1)–C(7)	118,4(3)	120(1)

schiedenen Ringseiten der Ab-Ringe bei der Koordination an die Fe-Atome unterscheiden. Aus den Kristallstrukturen kann das Vorliegen beider Enantiomere gut erkannt werden.

Spektroskopische Untersuchungen

Die ^{11}B -NMR-Signale der Komplexe **1** · PF_6 –**4** · PF_6 liegen zwischen 18,1 und 19,5 ppm und belegen damit praktisch gleiche Bindungsverhältnisse für die Boratome. Gegenüber dem Sandwichkomplex Ab_2Fe ist eine Tieffeldverschiebung von 6–7 ppm eingetreten. Man kann daraus einen im Vergleich zu dem Azaborolinyllring verstärkten Akzeptorcharakter der Aromaten ableiten, die den Grad der Metall-Bor-Rückbindung vermindert.

In den ^1H -NMR-Spektren sind die Signale der Azaborolinyllprotonen durch die jeweilige Kopplung

mit den beiden anderen Protonen in Doppeldubletts aufgespalten. Die Zuordnungen der Signale zu H-3, H-4 und H-5 erfolgten in Anlehnung an frühere, auf Entkopplungsexperimenten beruhenden, Ergebnisse [2, 4, 15]. Während für die Benzolprotonen in **1** · PF_6 nur ein Singulett beobachtet wird, liefert das Spektrum des Toluolkomplexes **2** · PF_6 für die Aromatenprotonen 4 Multipletts mit insgesamt 11 Linien, die ihrerseits weiter in Triplets und Dubletts aufgespalten sind und von uns noch nicht analysiert werden konnten. Im *o*-Xylol-Komplex **3** · PF_6 werden 2 Multipletts, im Mesitylen-Komplex **4** · PF_6 wie in der Benzolverbindung nur 1 Singulett für die Aromatenprotonen beobachtet.

Entsprechend einfach bzw. komplex sind die ^{13}C -NMR-Spektren im Bereich aromatischer C-Atome. Während in **1** · PF_6 und **4** · PF_6 im protonenentkoppelten Spektrum nur je 1 Signal beobachtet wird, treten für **2** · PF_6 5 und für **3** · PF_6 4 Singulets auf. Von den Azaborolinyll-Ring-Kohlenstoffatomen verursachen C-4 und C-5 jeweils scharfe Signale, während das Bor-benachbarte C-3-Atom nur im Spektrum von **1** · PF_6 noch als breites Signal zu erkennen ist, dagegen sind in den Spektren der übrigen Verbindungen die C-3-Signale wegen der Kohlenstoff-Bor-Kopplung nicht mehr zu beobachten. Gleiches gilt für die Bor-benachbarten C-Atome C-6 der Methylgruppen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche und Messungen wurden in einer Stickstoffatmosphäre und, soweit nicht Wasser selbst verwendet wurde, in absolutierten Lösungsmitteln ausgeführt.

Kernresonanzspektren: Varian XL 200. – Massenspektren: MAT 312. – Analysen: Analytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen.

Die Synthese für alle 4 Komplexe **1** · PF_6 –**4** · PF_6 gelingt nach dem gleichen Prinzip entsprechend der nachfolgend wiedergegebenen Vorschrift für den Benzolkomplex, indem man anstelle des Benzols den jeweiligen Aromaten im Überschuß einsetzt.

(1-tert-Butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyll)- η^6 -benzol-eisenhexafluorophosphat (**1** · PF_6)

Eine Lösung von 520 mg Bis(1-tert-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyll)eisen [2] (1,58 mmol) in 35 ml Benzol wird unter Rühren 3 h mit 770 mg AlCl_3

(5,77 mmol) und 50 mg Al-Pulver (1,85 mmol) zum Sieden erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von orangerot über dunkelgrün nach rotbraun. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, versetzt mit 20 ml H₂O, durchmischt die beiden Phasen einige Minuten kräftig und frittet vom Niederschlag ab. Die gelbliche Benzolphase wird abgetrennt und verworfen. Die wäßrige Phase versetzt man mit einer Lösung von 300 mg NH₄PF₆ (1,8 mmol) in 5 ml H₂O. Den ausfallenden Niederschlag wäscht man mehrmals mit Wasser, löst in Aceton und fällt mit Ether. Ausbeute: 455 mg (69,4%).

¹H-NMR (D₆-Aceton, TMS): δ = 0,93 (s, B-CH₃); 1,37 (s, C(CH₃)₃); 4,05 (dd, H-3, J_{3,4} = 5 Hz, J_{3,5} = 2 Hz); 5,12 (dd, H-4, J_{4,3} = 5 Hz, J_{4,5} = 2 Hz); 6,49 (s, Benzol); 6,91 (dd, H-5, J_{5,4} = 2 Hz, J_{5,3} = 2 Hz). – ¹¹B-NMR (D₆-Aceton, BF₃·OEt₂): δ = 19,0. – ¹³C-{¹H}-NMR (D₆-Aceton, TMS): δ = ~2,3 (breit, B-CH₃); 30,18 (s, C(CH₃)₃); 58,96 (s, C(CH₃)₃); 71,5 (breit, C-3); 79,06 (s, C-4); 84,43 (s, C-5); 88,69 (s, Benzol). – ³¹P-NMR (D₆-Aceton, H₃PO₄): δ = 142,60 (sept., PF₆).

C₁₄H₂₁BF₆FeNP (414,95)

Ber. C 40,52 H 5,10 N 3,38,

Gef. C 39,73 H 5,30 N 2,96.

Kristalle der Tetrachloro- bzw. Tetrabromoferrate(II) **1** · ^{1/2}FeCl₄ und **2** · ^{1/2}FeBr₄ für die Röntgenstrukturanalyse wurden auf folgende Weise erhalten: Man verfuhr zunächst wie im vorstehenden Versuch beschrieben, entfernte aber nach erfolgter Reaktion überschüssiges Benzol im Vakuum. Es hinterblieb ein Öl, welches mit Aceton extrahiert wurde. Die rotbraune Acetonlösung wurde mit der äquivalenten Menge NH₄PF₆ in 5 ml Aceton gelöst, versetzt. Der gebildete weiße Niederschlag wurde abgetrennt und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Aus dem hinterbliebenen orangeroten Öl schieden sich langsam wenige Kristalle von **1** · ^{1/2}FeCl₄ ab, während das Hauptprodukt, **1** · PF₆, ölig blieb. Das Abtrennen der Kristalle gelang durch kurze Behandlung mit Aceton, da sich das Öl besser löste als die Kristalle.

Auf entsprechende Art erhielt man **2** · ^{1/2}FeBr₄. Anstelle von AlCl₃ wurde AlBr₃ verwendet.

(1-tert-Butyl-2-methyl-η⁵-1,2-azaboroliny)-
η⁶-toluol-eisenhexafluorophosphat (**2** · PF₆)

Ausbeute 65%. ¹H-NMR (D₆-Aceton, TMS): δ = 0,90 (s, B-CH₃); 1,35 (s, C(CH₃)₃); 2,57 (s, CH₃ von Toluol); 3,95 (dd, H-3, J_{3,4} = 5 Hz, J_{3,5} = 2 Hz); 5,07 (dd, H-4, J_{4,3} = 5 Hz, J_{4,5} = 2 Hz); 6,08–6,74 (4 m, Toluol-Ring); 6,83 (dd, H-5, J_{5,4} = 2 Hz, J_{5,3} = 2 Hz). – ¹¹B-NMR (D₆-Aceton, BF₃·OEt₂): δ = 18,7. – ¹³C-{¹H}-NMR (D₆-Aceton, TMS): δ = 20,68

(s, CH₃ von Toluol); 30,19 (s, C(CH₃)₃); 58,84 (s, C(CH₃)₃); 79,95 (s, C-4); 84,24 (s, C-5); 87,14; 87,54; 88,75; 88,83; 89,02; 103,91 (5 s, Toluol-Ring). Die Signale für C-3 und B-CH₃ sind wegen der Nachbarschaft zum Boratom nicht zu erkennen. – ³¹P-NMR (D₆-Aceton, H₃PO₄): δ = –142,53 (sept., PF₆).

C₁₅H₂₃BF₆FeNP (428,99)

Ber. C 42,00 H 5,40 N 3,27,

Gef. C 42,30 H 5,22 N 3,09.

(1-tert-Butyl-2-methyl-η⁵-1,2-azaboroliny)-
η⁶-o-xylol-eisenhexafluorophosphat (**3** · PF₆)

Ausbeute 65%. ¹H-NMR (D₆-Aceton, TMS): δ = 0,89 (s, B-CH₃); 1,34 (s, C(CH₃)₃); 2,40 (s, CH₃ von o-Xylol); 2,53 (s, CH₃ von o-Xylol); 3,79 (d*, H-3, J_{3,4} = 5 Hz); 4,94 (d*, H-4, J_{4,3} = 5 Hz); 6,16 (2 m, o-Xylol-Ring); 6,49 (br, s, o-Xylol-Ring); 6,74 (br, s*, H-5). – ¹¹B-NMR (D₆-Aceton, BF₃·OEt₂): δ = 18,1. – ¹³C-{¹H}-NMR (D₂O, TMS): δ = 18,00 (s, CH₃ von o-Xylol); 29,27 (s, C(CH₃)₃); 57,17 (s, C(CH₃)₃); 79,67 (s, C-4); 82,31 (s, C-5); 86,16; 86,30; 87,03; 89,14; 102,41 (5 s, o-Xylol-Ring). Die Signale für C-3 und B-CH₃ sind wegen der Nachbarschaft zum Boratom nicht zu erkennen.

C₁₆H₂₅BF₆FeNP (443,01)

Ber. C 43,38 H 5,69 N 3,16,

Gef. C 43,77 H 5,38 N 3,29.

(1-tert-Butyl-2-methyl-η⁵-1,2-azaboroliny)-
η⁶-mesitylen-eisenhexafluorophosphat (**4** · PF₆)

Ausbeute 67%. ¹H-NMR (D₆-Aceton, TMS): δ = 0,83 (s, B-CH₃); 1,34 (s, C(CH₃)₃); 2,49 (s, CH₃ von Mesitylen); 3,79 (dd, H-3, J_{3,4} = 5 Hz, J_{3,5} = 2 Hz); 5,02 (dd, H-4, J_{4,3} = 5 Hz, J_{4,5} = 2 Hz); 6,26 (s, von Mesitylen-Ring); 6,66 (dd, H-5, J_{5,4} = 2 Hz, J_{5,3} = 2 Hz). – ¹¹B-NMR (D₆-Aceton, BF₃·OEt₂): δ = 19,5. – ¹³C-{¹H}-NMR (D₆-Aceton, TMS): δ = 20,21 (s, CH₃ von Mesitylen); 30,49 (s, C(CH₃)₃); 58,41 (s, C(CH₃)₃); 79,63 (s, C-4); 84,79 (s, C-5); 87,94; 101,84 (2 s, Mesitylen-Ring). Die Signale für C-3 und B-CH₃ sind wegen der Nachbarschaft zum Boratom nicht zu erkennen.

C₁₇H₂₇BF₆FeNP (457,04)

Ber. C 44,68 H 5,95 N 3,06,

Gef. C 42,40 H 5,87 N 3,05.

Beim Fonds der Chemischen Industrie haben wir uns für die finanzielle Unterstützung zu bedanken.

* Es ist davon auszugehen, daß diese Dubletts bzw. das breite Singulett wie in den anderen Fällen Doppel-dubletts darstellen, wegen der etwas geringeren Qualität des Spektrums aber nicht aufgelöst sind.

- [1] XVII. Mitteilung: G. Schmid, D. Kampmann, W. Meyer, R. Boese, P. Paetzold und K. Delpy, Chem. Ber., im Druck.
- [2] G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann und R. Boese, Chem. Ber. **115**, 3830 (1982).
- [3] G. Schmid und R. Boese, Z. Naturforsch. **38b**, 485 (1983).
- [4] G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Bläser und R. Boese, Chem. Ber. **117**, 1052 (1984).
- [5] G. Schmid, Comments on Inorg. Chem., im Druck.
- [6] G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika und R. Boese, J. Organomet. Chem. **256**, 225 (1983).
- [7] J. Schulze, R. Boese und G. Schmid, Chem. Ber. **113**, 2348 (1980).
- [8] J. Schulze und G. Schmid, J. Organomet. Chem. **193**, 83 (1980).
- [9] W. Meyer, Diplomarbeit, Universität Essen 1985.
- [10] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau und I. N. Bolesova, Tetrahedron Lett. **25**, 1725 (1963).
- [11] D. Zaika, Diplomarbeit, Universität Essen 1985.
- [12] W. Clegg, Acta Crystallogr. **37 A**, 22 (1981).
- [13] R. Diamond, Acta Crystallogr. **25 A**, 43 (1969).
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programm zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Universität Göttingen 1981.
- [15] G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, F. Schmidt, D. Bläser und R. Boese, Chem. Ber. **117**, 672 (1984).