Azaboroliny-Komplexe, XII [1]

Gemischte η^4 -1.2-Azaborolin- η^5 -cyclopentadienyl- und

η^5 -1.2-Azaboroliny- η^5 -cyclopentadienyl-Cobalt-Sandwich-Komplexe

Azaborolinyl Complexes, XII [1]

Mixed η^4 -1,2-Azaboroline- η^5 -cyclopentadienyl-, and η^5 -1,2-Azaboroliny- η^5 -cyclopentadienyl Cobalt Sandwich Complexes

Günter Schmid*, Uwe Höhner und Detlef Kampmann

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

Z. Naturforsch. **38b**, 1094-1097 (1983); eingegangen am 25. April/6. Juni 1983

η^4 -Azaboroline, η^5 -Azaboroliny, Cyclopentadienyl, Mixed Cobalt Sandwiches

Neutral 1-*tert*-butyl-2-methyl- Δ^3 -1,2-azaboroline and 2-methyl-1-trimethylsilyl- Δ^3 -1,2-azaboroline act as 4π electron donors in the mixed sandwich complexes 1-*tert*-butyl-2-methyl- η^4 -1,2-azaboroline- η^5 -cyclopentadienyl cobalt (1) and 2-methyl-1-trimethylsilyl- η^4 -1,2-azaboroline- η^5 -cyclopentadienyl cobalt (2), respectively. They are formed by the reaction of $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ with the free ligands without any solvent and are isolated as green oily liquids. 1 and 2 can be transformed into mixed sandwich complexes with η^5 -1,2-azaboroliny ring ligands by loss of a hydrogen atom of the CH_2 group. This occurs at room temperature to give 1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaboroliny- η^5 -cyclopentadienyl cobalt (3) and 2-methyl-1-trimethylsilyl- η^5 -1,2-azaboroliny- η^5 -cyclopentadienyl cobalt (4) in low yields. Mass, 1H , and ^{11}B NMR spectra are discussed.

Δ^3 -1.2-Azaboroline bilden ebenso wie das isoelektronische Cyclopentadien anionische 6π -Elektronensysteme, die in Übergangsmetallkomplexen als pentahapto-gebundene Liganden Verwendung finden können. Die Tendenz, aus dem 4π -System in das 6π -System überzugehen ist so groß, daß es uns bislang nicht gelungen ist, Komplexe mit neutralen, tetrahapto-gebundenen Azaborolinen herzustellen. Bei der Verwendung neutraler Δ^3 -1.2-Azaboroline zur Umsetzung mit Metallatomen [2] oder Metallcarbonylen [3-5] wurden stets η^5 -1.2-Azaboroliny-Komplexe erhalten.

Kürzlich konnten wir allerdings erstmals ein Δ^3 -1.2.5-Azasilaborolin als η^4 -Ligand in Übergangsmetallkomplexen verwenden [6], wobei die inerte $Si(CH_3)_2$ -Gruppe anstelle der reaktiven CH_2 -Gruppe in 1.2-Azaborolinen die ‚Aromatisierung‘ zum Anion verhindert. Die Röntgenstrukturanalyse von Tricarbonyl-(η^4 -4.5-diethyl-1.2.2.3-tetramethyl-1.2.5-azasilaborolin)eisen [6] beweist die tetrahapto-Bindung des Liganden, da die $Si(CH_3)_2$ -Gruppe deutlich aus der Ringebene herausgewinkelt und an der Wechselwirkung mit dem Metallatom nicht be-

teiligt ist. Im folgenden berichten wir über die Synthese der ersten η^4 -1.2-Azaborolin-Komplexe.

Präparative Ergebnisse

Neutrale Δ^3 -1.2-Azaboroline reagieren nach Gl. (1) bei $-78^\circ C$ mit Cyclopentadienyl-bis(ethylen)cobalt zu η^4 -1.2-Azaborolin- η^5 -cyclopentadienylcobalt-Komplexen:

Die diamagnetischen, außerordentlich luftempfindlichen Verbindungen 1 und 2 lassen sich durch vorsichtiges Umkondensieren bei $20^\circ C/10^{-5}$ Torr in eine auf $-196^\circ C$ gekühlte Vorlage in Form olivgrüner Öle in reiner Form isolieren. Die Ausbeuten an reinen Komplexen betragen nur etwa 10 (1) bzw. 7% (2). Beide Komplexe sind durch ihre hohe Tendenz, in die paramagnetischen 19-Elektronenkom-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Schmid.
0340-5087/83/0900-1094/\$ 01.00/0

plexe mit 'aromatischen' η^5 -1.2-Azaborolinyllringen überzugehen, ausgezeichnet.

Nach Gl. (2) gelang es uns erstmals, gemischte η^5 -Cyclopentadienyl- η^5 -1.2-azaborolinyll-Sandwichkomplexe zu isolieren, nachdem viele Versuche, durch simultane Umsetzung von Na(C₅H₅) und Li(Ab) (Ab = Azaborolinyll-Anion) mit Übergangsmetallhalogeniden zu gemischten Sandwichkomplexen gelangen, scheiterten.

Der leichte Übergang von **1** bzw. **2** nach **3** und **4** überrascht, da aus diamagnetischen 18-Elektronenkomplexen paramagnetische 19-Elektronenkomplexe entstehen. Die Umwandlung von η^4 -Cyclopentadien- η^5 -cyclopentadienylcobalt in Cobaltocen bedarf dagegen gezielter Reaktionen z. B. über das Cobalticinium-Kation [7, 8]. Über den Verbleib des Wasserstoffs aus Gl. (2) können gegenwärtig keine Angaben gemacht werden.

Spektroskopische Untersuchungen

Massenspektren

In Tab. I sind die wichtigsten massenspektroskopischen Fragmente von **1** und **2** enthalten.

Tab. I. Massenspektroskopische Fragmente von **1** und **2** (70 eV).

Verbindung	<i>m/e</i>	rel. Int. [%]	Ion
1	261	20	M ⁺
	260	20	(M-H) ⁺ (= 3)
	246	20	(M-CH ₃) ⁺
	204	100	[M-C(CH ₃) ₃] ⁺
	189	40	(C ₅ H ₅) ₂ Co ⁺
	137	10	Azaborolin ⁺
	124	70	(C ₅ H ₅)Co ⁺
	59	50	Co ⁺
	57	20	C(CH ₃) ₃ ⁺
	277	10	M ⁺
2	276	60	(M-H) ⁺ (= 4)
	203	55	[M-H-Si(CH ₃) ₃] ⁺
	189	40	(C ₅ H ₅) ₂ Co ⁺
	153	15	Azaborolin ⁺
	124	50	(C ₅ H ₅)Co ⁺
	73	100	Si(CH ₃) ₃ ⁺
	59	30	Co ⁺

Beide Komplexe zeigen ein nahezu gleiches Fragmentierungsverhalten. Auffallend ist, daß neben den Molekülpeaks bei **1** und **2** die (M-H)⁺-Ionen, die identisch mit den Molekülionen von **3** und **4** sind, beobachtet werden. Auch das Auftreten von Cobalticinium-Kationen in beiden Spektren scheint erwähnenswert. Somit sind thermischer und massenspektroskopischer Zerfall von **1** und **2** ähnlich, da auch beim Erhitzen auf etwa 70–80 °C Cobaltocen gebildet wird. Die Zerfallsprodukte der Azaborolins- bzw. der C₅H₅-Ringe sind an dieser Stelle nicht von Interesse und sollen daher nicht diskutiert werden. Die Massenspektren von **3** und **4** entsprechen, von den Molpeaks abgesehen, weitestgehend denen von **1** und **2** und bedürfen deshalb ebenfalls keiner gesonderten Diskussion.

NMR-Spektren

In Tab. II sind die ¹H- und ¹¹B-NMR-Signale von **1** und **2** sowie im Vergleich diejenigen der zugehörigen freien Azaboroline enthalten.

Der Vergleich der Azaborolinyll-Ringprotonensignale im komplexierten mit denen im freien Ring zeigt, daß keine nennenswerten Verschiebungen auftreten. Dies bedeutet, daß im Gegensatz zu den η^5 -Azaborolinyll-Liganden, wo für die Protonen in 3- und 4-Position deutliche Hochfeldverschiebungen zu beobachten sind [4, 9, 10], in **1** und **2** der olefinische Charakter der C³-C⁴-Bindung weitgehend erhalten geblieben ist.

Während die ¹¹B-Signale beim Übergang vom freien zum komplexgebundenen Ring erwartungsgemäß hochfeldverschoben werden, ist für die Protonensignale der B-CH₃-Gruppe das Gegenteil der Fall. Sie werden von ca. 0,6 ppm nach 1,10 (**1**) bzw. 1,39 ppm verschoben. Eine Erklärung für dieses scheinbar widersprüchliche Verhalten können wir derzeit nicht geben.

Experimenteller Teil

Die nachfolgend beschriebenen Versuche und die Präparation der Meßproben erfolgten unter Luftausschluß. Verwendete Lösungsmittel wurden zuvor in Umlaufapparaturen absolutiert, frisch destilliert und N₂-gesättigt eingesetzt.

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

Tab. II. ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten von **1** und **2** (in d^6 -Benzol) sowie der zugehörigen Azaboroline (in CDCl_3) (gegen TMS bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, rel. Intensität in Klammern).

Verbindung	Zuordnung $\delta^1\text{H}$ CH_2	$\text{CH}_2\text{-CH-}$	B-CH-	B-CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3/\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	C_5H_5	$\delta^{11}\text{B}$
3,48(2) br. s	6,80(1) br. d $J = 7 \pm 1 \text{ Hz}$	6,30(1) br. d $J = 7 \pm 1 \text{ Hz}$	1,10(3) s	0,64(9) s	4,39(5) s	31 ± 1
3,79(2) br. d $J = 1,2 \text{ Hz}$	6,88(1) br. d $J = 7,9 \text{ Hz}$	6,05(1) br. d $J = 7,0 \text{ Hz}$	0,62(3) s	1,34(9) s	—	42 ± 1
3,55(2) br. s	7,02(1) br. d $J = 7 \pm 1 \text{ Hz}$	6,37(1) br. d $J = 6 \pm 1 \text{ Hz}$	1,39(3) s	0,12(9) s	4,28(5) s	32 ± 1
3,8(2) m	7,15(1) br. d	6,15(1) br. d	0,6(3) s	0,22(9) s	—	38 ± 1

1-tert-Butyl-2-methyl-η⁵-1,2-azaborolin-5-cyclopentadienylcobalt (1)

0,89 g 1-tert-Butyl-2-methyl- Δ^3 -1,2-azaborolin [4] (6,5 mmol) werden bei -78°C zu 1,17 g $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (6,5 mmol) getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung läßt man die grüne Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 1 h. Anschließend kondensiert man **1** bei $20^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkgefäß. Ausbeute: 0,175 g (10,3%). Wegen der leicht-

ten Zersetzlichkeit von **1** muß die Verbindung in der Kälte aufbewahrt werden. Evtl. bereits eingetretene Umwandlung in **3** erkennt man u. a. an der Verbreiterung der ^1H -NMR-Signale durch paramagnetische Anteile.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{BCoN}$ (261,06)

Ber. C 59,81 H 8,11 N 5,36,

Gef. C 59,13 H 8,55 N 5,40.

Molmasse 261 (MS).

2-Methyl-1-trimethylsilyl- η^4 -1.2-azaborolin- η^5 -cyclopentadienylcobalt (2)

Man verfährt wie zur Darstellung von **1** mit 0,99 g 2-Methyl-1-trimethylsilyl- Δ^3 -1.2-azaborolin [9] (6,5 mmol) und 1,17 g $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ (6,5 mmol). Ausbeute an olivgrünem **2**: 0,13 g (7,2%).

$C_{12}H_{21}BCoNSi$ (277,14)

Ber. C 52,01 H 7,64 N 5,05,

Gef. C 52,34 H 7,95 N 5,08.

Molmasse 277 (MS).

Thermische Zersetzung von 1-tert-Butyl-2-methyl- η^4 -1.2-azaborolin- η^5 -cyclopentadienylcobalt (1) in 1-tert-Butyl-2-methyl- η^5 -1.2-azaborolinyll- η^5 -cyclopentadienylcobalt (3)

Frisch hergestelltes **1** zeigt bei Raumtemperatur bereits nach 2 h erste paramagnetische Anteile, die bei weiterem Stehenlassen (ohne Lösungsmittel) im Verlaufe von 2–3 Tagen zu dunkelgrün-schwarzen Kriställchen wachsen. Zur Isolierung wäscht man mit kaltem Petrolether aus, wobei **3** aufgrund seiner etwas geringeren Löslichkeit zurückbleibt.

Die Ausbeuten schwanken je nach Dauer der Umwandlung, liegen aber nach 2–3 Tagen bei ca. 10%.

$C_{13}H_{20}BCoN$ (260,06)

Ber. C 59,82 H 7,66 N 5,37,

Gef. C 60,11 H 7,80 N 5,15.

Molmasse 260 (MS).

Thermische Zersetzung von 2-Methyl-1-trimethylsilyl- η^4 -1.2-azaborolin- η^5 -cyclopentadienylcobalt (2) in 2-Methyl-1-trimethylsilyl- η^5 -1.2-azaborolinyll- η^5 -cyclopentadienylcobalt (4)

Man verfährt wie für **3** beschrieben.

$C_{12}H_{20}BCoNSi$ (276,14)

Ber. C 52,17 H 7,25 N 5,07,

Gef. C 52,47 H 8,49 N 4,98.

Molmasse 276 (MS).

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung in Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie.

- [1] XI. Mitteilung: J. G. M. van der Linden, C. A. M. Schrauwen, J. E. J. Schmitz, G. Schmid, U. Höhner und D. Kampmann, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [2] S. Amirkhalili, U. Höhner und G. Schmid, *Angew. Chem.* **94**, 84 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 68 (1982).
- [3] J. Schulze, R. Boese und G. Schmid, *Chem. Ber.* **113**, 2348 (1983).
- [4] J. Schulze und G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **193**, 83 (1980).
- [5] G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, F.

Schmidt, D. Bläser und R. Boese, *Chem. Ber.*, im Druck.

- [6] R. Köster, G. Seidel, S. Amirkhalili, R. Boese und G. Schmid, *Chem. Ber.* **115**, 738 (1982).
- [7] E. O. Fischer und G. E. Herberich, *Chem. Ber.* **94**, 1517 (1961).
- [8] M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3753.
- [9] J. Schulze, R. Boese und G. Schmid, *Chem. Ber.* **114**, 1297 (1981).
- [10] G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann und R. Boese, *Chem. Ber.* **115**, 3830 (1982).