Azaborolinyl-Komplexe, XV [1]

Bis(η^5 -1,2-azaborolinyl)ruthenium-Sandwichkomplexe – Darstellung und Strukturuntersuchung

Azaborolinyl Complexes, XV [1]

Bis(η^5 -1,2-azaborolinyl)ruthenium Sandwich Complexes –
Synthesis and Structure Investigation

Günter Schmid*, Ottmar Boltsch, Dieter Bläser** und Roland Boese**

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

Herrn Prof. Dr. Roland Köster zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **39b**, 1082–1087 (1984); eingegangen am 4. Februar 1984

Azaborolinyl Sandwich Complex, Ruthenium, X-Ray, ^{11}B NMR Spectra, ^1H NMR Spectra

The synthesis of bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyl)ruthenium (**1**) and bis(2-methyl-1-trimethylsilyl- η^5 -1,2-azaborolinyl)ruthenium (**2**) succeeds when RuCl_2 is reacted with the corresponding 1,2-azaborolinyllithium compounds in THF at -70°C . Each of the sandwich complex forms two isomers with a clockwise and an anti-clockwise conformation of the azaborolinyllithium rings. The anti-clockwise isomer of **1** (**1a**) gives colourless crystals which were investigated by single-crystal X-ray diffraction methods. The molecular structure shows the rings in an eclipsed orientation forming an interplanar angle of 8.6° . The isomers of **1** as well as of **2** give different ^1H and ^{11}B NMR signals.

Einleitung

Die 3d-Elemente V [2], Cr [3], Fe [2, 4], Co [2, 5] und Ni [6] bilden mit 1,2-Azaborolinylliganden Sandwichkomplexe, die sich von den verwandten Metallocenen durch den Ersatz einer C_2 - durch eine isoelektronische BN-Gruppe in den Ringliganden ableiten. Die BN-Gruppe im C_3BN -System bewirkt den Verlust der D_{5h} -Symmetrie und führt zur Bildung von 2 Isomerenarten: Komplexe mit der Atomfolge BN/BN (gleichläufig) bzw. BN/NB (gegenläufig). Zusätzliche Differenzierungen treten durch ekliptische und gestaffelte Ringanordnungen auf. Somit ergibt sich eine wesentlich größere Strukturvielfalt als bei den Metallocenen, wo nur gestaffelte oder ekliptische Ringanordnungen möglich sind. In den bislang strukturell untersuchten Bis(1,2-azaborolinyl)metall-Sandwichkomplexen nehmen die Ringe sowohl in den BN/BN- als auch in den BN/NB-Formen Positionen ein, in denen sich die Ringliganden möglichst auszuweichen scheinen [2, 4, 5].

Mit Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyl)ruthenium (**1**) und Bis(2-methyl-1-trimethylsilyl- η^5 -1,2-azaborolinyl)ruthenium (**2**) konnten wir nunmehr die ersten Azaborolinyl-Sandwichkomplexe

mit einem 4d-Element herstellen und in dem BN/NB-Isomer **1a** eine neue Strukturvariante nachweisen.

Präparatives

Die Synthese der Bis(1,2-azaborolinyl)ruthenium-Komplexe **1** und **2** gelingt in Analogie zur Darstellung der 3d-Sandwichkomplexe durch Umsetzung von RuCl_2 mit den 1,2-Azaborolinyllithium-Verbindungen bei -70°C in THF.

1 fällt als Isomerengemisch (**1a**, **b**) bei der Kondensation des aus dem Reaktionsrückstand mittels Petrolether extrahierten Rohproduktes bei $80^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr in eine auf -70°C gekühlte Vorlage als gelbliches Öl in ca. 13% Ausbeute an. Die niedrige Ausbeute ist auf Zersetzungsreaktionen während des etwa 2-tägigen Kondensationsvorganges zurückzuführen. Mitkondensierende organische Spaltproduk-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Schmid.

** Röntgenstrukturanalyse.

te verunreinigen den Komplex stets etwas. Andere Reinigungsmethoden wie Umkristallisation oder Chromatographie scheiterten bislang. Aus dem durch die Kondensation erhältlichen Öl kristallisieren im Verlaufe von mehreren Tagen farblose Kristalle des BN/NB-Isomeren **1a** aus. Das gelbliche Öl besteht im wesentlichen aus dem 2. Isomer **1b**, dem die BN/BN-Konfiguration zukommen muß, enthält aber noch **1a** gelöst.

Das Isomerengemisch aus **2a** und **2b** wird in entsprechender Weise erhalten (18%). Auch hier setzt nach einiger Zeit die teilweise Kristallisation des gelblichen Öles ein.

Röntgenstrukturanalyse des BN/NB-Isomeren von Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaboroliny)-ruthenium (**1a**)

Ein Kristall der Dimensionen $0,015 \times 0,01 \times 0,001$ cm wurde in einer Glaskapillare unter Inertgas eingeschmolzen und auf einem Syntex-R3-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator) vermessen. Die monokline Zelle konnte

nach einem Satz von 25 Reflexen im Bereich $2\theta \geq 25^\circ$ in ihren Dimensionen verfeinert werden: $a = 8,495(2) \text{ \AA}$, $b = 12,037(4) \text{ \AA}$, $c = 18,045(6) \text{ \AA}$, $\beta = 96,24(2)^\circ$, $V = 1834,1(9) \text{ \AA}^3$, $D_x = 1,35 \text{ g/cm}^{-3}$, $F(000) = 776$, $\mu = 8,33 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 4$. Raumgruppe $P2_1/c$. Eine $2\theta : \omega$ -scan-Datensammlung von $3-45^\circ$ in 2θ ergab 2483 Reflexe, von denen 1773 als beobachtet behandelt wurden ($F_o \geq 4\sigma(F_o)$). Die Strukturlösung mit direkten Methoden und Strukturverfeinerung mit Block-Kaskaden-Methoden wurden mit Hilfe des SHELXTL-Programmes [7] auf einem NOVA-3/12-Rechner von Data General durchgeführt, die Streufaktorentabellen des SHELXTL-Programmes übernommen. Die Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen und Methylgruppen wurden als starre Gruppen (C–H-Abstand $0,96 \text{ \AA}$, H–C–H-Winkel $109,5^\circ$) mit einem einheitlichen isotropen Temperaturfaktor von $U_{iso} = 0,093(4) \text{ \AA}^2$ in die Verfeinerung einbezogen, ebenso die durch eine Differenzfouriersynthese ermittelten Lagen der Ringwasserstoffatome, die mit einem ebenfalls einheitlichen isotropen Temperaturfaktor von $U_{iso} = 0,035(5) \text{ \AA}^2$ frei verfeinert wurden. Der *R*-Wert konvergierte auf

Tab. I. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ für

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru	0,24894(5)	0,09907(4)	−0,10188(2)	0,0420(2)	0,0392(2)	0,0322(2)	0,0017(3)	0,0069(2)	0,0063(3)
N(1,1)	0,2875(5)	0,0880(4)	−0,2194(2)	0,051(3)	0,048(3)	0,031(2)	−0,002(3)	0,010(2)	0,009(3)
B(2,1)	0,1174(7)	0,0578(6)	−0,2179(3)	0,048(4)	0,056(5)	0,035(4)	−0,015(3)	0,005(3)	0,002(4)
C(3,1)	0,1247(7)	−0,0393(5)	−0,1671(3)	0,073(5)	0,045(4)	0,043(4)	−0,006(3)	0,015(3)	−0,009(4)
C(4,1)	0,2835(9)	−0,0656(5)	−0,1450(3)	0,113(6)	0,036(4)	0,044(4)	0,006(3)	0,018(4)	0,027(4)
C(5,1)	0,3794(7)	0,0120(5)	−0,1740(3)	0,055(4)	0,070(5)	0,045(4)	0,005(3)	0,010(3)	0,023(4)
C(6,1)	−0,0328(6)	0,1082(6)	−0,2664(3)	0,064(4)	0,104(5)	0,047(4)	−0,014(4)	−0,003(3)	−0,004(5)
C(7,1)	0,3650(6)	0,1679(5)	−0,2679(3)	0,053(4)	0,080(5)	0,045(4)	0,011(3)	0,014(3)	0,001(3)
C(8,1)	0,5222(7)	0,2090(7)	−0,2289(4)	0,072(5)	0,139(7)	0,095(6)	0,042(5)	0,020(4)	−0,015(5)
C(9,1)	0,2598(7)	0,2663(5)	−0,2862(4)	0,093(5)	0,080(5)	0,082(5)	0,033(4)	0,019(4)	−0,004(4)
C(10,1)	0,3898(9)	0,1051(7)	−0,3388(3)	0,158(7)	0,114(6)	0,061(5)	−0,001(5)	0,060(5)	−0,002(7)
N(1,2)	0,1339(4)	0,2215(3)	−0,0370(2)	0,040(3)	0,036(3)	0,037(3)	−0,003(2)	0,007(2)	0,001(2)
B(2,2)	0,2907(7)	0,2731(5)	−0,0468(3)	0,052(4)	0,046(4)	0,043(4)	−0,007(4)	0,010(3)	−0,013(4)
C(3,2)	0,4062(6)	0,1905(5)	−0,0142(3)	0,038(3)	0,067(4)	0,050(4)	0,006(3)	0,005(3)	−0,012(4)
C(4,2)	0,3261(6)	0,1032(5)	0,0163(3)	0,053(4)	0,054(4)	0,033(3)	−0,001(4)	−0,004(3)	0,017(4)
C(5,2)	0,1625(6)	0,1207(4)	0,0014(3)	0,042(3)	0,038(4)	0,037(3)	−0,001(3)	0,007(3)	0,001(3)
C(6,2)	0,3220(7)	0,3936(5)	−0,0768(3)	0,089(5)	0,051(4)	0,097(5)	−0,010(5)	0,017(4)	−0,018(5)
C(7,2)	−0,0319(6)	0,2657(4)	−0,0498(3)	0,053(4)	0,044(4)	0,041(3)	−0,001(3)	0,008(3)	0,013(3)
C(8,2)	−0,0624(7)	0,3258(5)	0,0218(3)	0,078(5)	0,075(5)	0,074(5)	−0,023(4)	0,010(4)	0,027(4)
C(9,2)	−0,1501(6)	0,1701(5)	−0,0641(3)	0,042(4)	0,066(5)	0,075(4)	0,005(4)	0,004(3)	0,008(3)
C(10,2)	−0,0491(7)	0,3431(5)	−0,1159(3)	0,071(4)	0,062(4)	0,069(4)	0,017(4)	0,004(4)	0,027(4)
H(3,1)	0,0405(32)	−0,0805(29)	−0,1487(20)						
H(4,1)	0,3219(43)	−0,1243(22)	−0,1119(17)						
H(5,1)	0,4921(11)	0,0166(35)	−0,1747(23)						
H(3,2)	0,5195(9)	0,1877(34)	−0,0116(22)						
H(4,2)	0,3695(43)	0,0364(18)	0,0392(20)						
H(5,2)	0,0816(32)	0,0752(26)	0,0190(20)						

Ru–N(1,1)	2,184(4)	Mittelpunkt Ring(1)–	
Ru–B(2,1)	2,318(6)	Mittelpunkt Ring(2)	177,1
Ru–C(3,1)	2,237(6)	Interplanarwinkel Ring(1)–	
Ru–C(4,1)	2,162(6)	Ring(2)	8,6
Ru–C(5,1)	2,082(6)	B(2,1)–N(1,1)–C(5,1)	108,0(4)
Ru–Ringmitte(1)	1,829	N(1,1)–B(2,1)–C(3,1)	103,2(5)
Ru–N(1,2)	2,179(4)	B(2,1)–C(3,1)–C(4,1)	109,2(5)
Ru–B(2,2)	2,330(6)	C(3,1)–C(4,1)–C(5,1)	109,2(5)
Ru–C(3,2)	2,245(5)	C(4,1)–C(5,1)–N(1,1)	110,3(5)
Ru–C(4,2)	2,162(4)	B(2,2)–N(1,2)–C(5,2)	108,0(4)
Ru–C(5,2)	2,092(5)	N(1,2)–B(2,2)–C(3,2)	103,6(5)
Ru–Ringmitte(2)	1,835	B(2,2)–C(3,2)–C(4,2)	109,4(5)
N(1,1)–B(2,1)	1,493(7)	C(3,2)–C(4,2)–C(5,2)	109,1(5)
B(2,1)–C(3,1)	1,482(8)	C(4,2)–C(5,2)–N(1,2)	109,8(4)
C(3,1)–C(4,1)	1,401(9)		
C(4,1)–C(5,1)	1,380(9)		
C(5,1)–N(1,1)	1,406(7)		
N(1,2)–B(2,2)	1,498(7)		
B(2,2)–C(3,2)	1,474(8)		
C(3,2)–C(4,2)	1,397(8)		
C(4,2)–C(5,2)	1,403(7)		
C(5,2)–N(1,2)	1,404(6)		

Tab. II. Wichtige Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyll)ruthenium (**1a**) (Standardabweichungen in Klammern).

Abb. 1. Molekülstruktur des BN/NB-Isomeren von Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyll)ruthenium (**1a**). Die thermischen Schwingungsellipsoide beschreiben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

0,037, der R_w -Wert auf 0,027. $R = \Sigma(|F_o - F_c|)/\Sigma(F_o)$, $R_w = \Sigma((|F_o - F_c|)/\Sigma(F_o/\sigma_F))$. Die maximale Restelektronendichte betrug 0,4 e/Å³, 1,2 Å vom Schweratom entfernt*.

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **1a**, Tab. II enthält wichtige Bindungsabstände und -winkel. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, sind die beiden pentahapto-gebundenen Azaborolinyllringe in ekliptischer Form angeordnet. Entgegen den Beobachtungen an den bisher untersuchten 3d-Metall-Komplexen befinden sich im vorliegenden Fall die B- und N-ständigen Liganden auf der gleichen Molekülseite. Ebenfalls unerwartet ist der Interplanarwinkel von 8,6°, den die beiden Ringe miteinander bilden. Das Ruthenium ist von beiden Ringmitten mit 1,832 Å (Mittelwert) gleich weit entfernt. Der größere Kovalenzradius des Bors bedingt einen im Vergleich zum Stickstoff und den Kohlenstoffatomen längeren Abstand zum Metallatom. Davon betroffen ist auch noch das Borbenachbarte C-Atom, das *ca.* 2,24 Å vom Ruthenium entfernt ist, während C(4) und C(5) einen Abstand von 2,16 bzw. 2,08(9) Å aufweisen. Im Ruthenocen betragen die Ru–C-Abstände durchschnitt-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50880, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. III. ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten der BN/NB- und BN/BN-Isomeren von Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyll)-ruthenium (**1**) und Bis(2-methyl-1-trimethylsilyl- η^5 -1,2-azaborolinyll)ruthenium (**2**) (in C_6D_6 , rel. TMS bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$).

$\delta^1\text{H}$ Isomer	H^5	H^4	H^3	Me	R	$\delta^{11}\text{B}$
R = CMe_3 BN/NB 1a	4,79(1) dd $J_{\text{H}^5-\text{H}^3} = 1,3 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}^5-\text{H}^4} = 1,3 \text{ Hz}$	4,40(1) dd $J_{\text{H}^4-\text{H}^3} = 4,1 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}^4-\text{H}^5} = 1,3 \text{ Hz}$	3,73(1) d $J_{\text{H}^3-\text{H}^4} = 4,1 \text{ Hz}$	0,85(3) s	1,21(9) s	$16,2 \pm 0,5$ $14,2 \pm 0,5$
BN/BN 1b	5,06(1) dd $J_{\text{H}^5-\text{H}^3} = 1,3 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}^5-\text{H}^4} = 1,3 \text{ Hz}$	4,59(1) dd $J_{\text{H}^4-\text{H}^3} = 4,76 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}^4-\text{H}^5} = 1,3 \text{ Hz}$	3,64(1) d $J_{\text{H}^3-\text{H}^4} = 4,76 \text{ Hz}$	0,82(3) s	1,14(9) s	
R = SiMe_3 BN/NB 2a	4,67(1) s	4,55(1) d $J = 4 \text{ Hz}$	3,88(1) d $J = 4 \text{ Hz}$	0,78(3) s	0,19(9) s	$16,0 \pm 0,5$ $17,8 \pm 0,5$
BN/BN 2b	4,90(1) s	4,74(1) d $J = 4 \text{ Hz}$	3,86(1) d $J = 4 \text{ Hz}$	0,77(3)	0,14(9)	

lich 2,18–2,19 Å [8]; früheren Angaben nach lagen diese bei *ca.* 2,2 Å [9]. Die Abstände und Winkel in beiden Ringen gleichen sich weitgehend und entsprechen denen in anderen Bis(η^5 -1,2-azaborolinyll)metall-Komplexen.

Spektroskopische Untersuchungen und Diskussion

Tab. III enthält die ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten von **1** und **2**. Durch die Möglichkeit der Abtrennung von Kristallen des Isomers **1a** konnte dessen ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Hierdurch ergibt sich zwangsläufig die Zuordnung der übrigen Signale zum BN/BN-Isomer **1b**, das, wie erwähnt, nur als Öl und mit **1a** verunreinigt erhalten wird. Da eine Isomerentrennung bei **2** nicht gelang, erfolgt die Zuordnung der Signale zu **2a** und **2b** in Anlehnung an die gesicherten Zuordnungen bei **1**.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Isomerengemisches **1a, b** ist in Abb. 2 wiedergegeben und zeigt die deutliche Unterscheidung der Ring- und auch der Substituentenprotonen der beiden Isomeren. Die Zuordnung der Signale H^3 – H^5 erfolgt aufgrund von Entkopplungsexperimenten an analogen Eisenkomplexen [10]. Wegen der Kopplung von H^4 mit H^3 und H^5 sind die Signale in Doppeldoublets aufgespalten. Die Gleichheit der Kopplungskonstanten $J_{\text{H}^3-\text{H}^5}$ und $J_{\text{H}^4-\text{H}^5}$ führt für H^5 zur Überlagerung der beiden Doublets. Die Kopplung H^3 – H^5 ist im H^3 -Signal nicht zu erkennen, dagegen diejenige mit H^4 , weshalb dieses Signal nur als Dublett erscheint. Ganz analog sind die Zuordnungen für **2a** und **2b** zu treffen, obgleich die etwas verminderte Qualität des Spektrums für H^5 nur noch ein verbreitertes Singulett, für H^4 anstelle des Doppeldoublets nur noch ein Dublett erkennen läßt.

Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum des Isomerengemisches von Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyll)ruthenium (**1**).

Die Lage der ^{11}B -Signale entspricht den Erwartungen, d. h. gegenüber den Ringen in den Lithiumsalzen erfahren die Boratome eine charakteristische Hochfeldverschiebung von 10–13 ppm. Daß diese hinter den entsprechenden Hochfeldverschiebungen bei den homologen Eisenkomplexen um 2–3 ppm zurückbleiben, führen wir auf die in **1** und **2** vorliegenden größeren Bor-Metall-Abstände zurück.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** (Isomerengemisch) werden die C^4 -Signale bei 74,76 und 74,02, die C^5 -Signale bei 76,3 und 74,96 ppm beobachtet, ohne daß eine Zuordnung zu **1a** oder **1b** getroffen werden kann. Diese chemischen Verschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit denjenigen des Ruthenocens, wo die Signale der Ringkohlenstoffatome bei 70,1 ppm beobachtet werden [11]. Der Tieffeldshift von 4–6 ppm entspricht demjenigen beim Übergang vom Ferrocen [12] zum analogen Azaborolinyl-Sandwichkomplex (5–10 ppm) und läßt sich auf das im Vergleich zum Cyclopentadienylsystem verringerte Akzeptor- und höhere Donorvermögen der Azaborolinylliganden zurückführen. Die Signale der Bor-gebundenen C-Atome können wegen der ^{13}C – ^{11}B -Kopplung nicht beobachtet werden. Die ^{13}C -Signale der CMe_3 -Gruppen beider Isomere lassen sich unterscheiden und liegen mit 55,62 und 55,29 ppm für C^7 sowie 31,10 und 31,07 ppm für die Methyl-C-Atome im erwarteten Bereich.

Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektren der Bis(η^5 -1,2-azaborolinyl)ruthenium-Komplexe belegen deren Sandwichstruktur, die pentahapto-Anordnung der Ringliganden und damit die enge isoelektronische und isostere Beziehung zu den Cyclopentadienylkomplexen. Die Symmetrieverhältnisse in den 1,2-Azaborolinylringen bedingen gegenüber den Metallocenen vielfältigere Isomerieverhältnisse, wobei gleich- (BN/BN) und gegenläufige (BN/NB) Ringanordnung stets etwa im Verhältnis 1:1 angetroffen werden, was einer statistischen Verteilung entspricht. Verhalten sich bezüglich BN/BN- und BN/NB-Isomerie bisher alle untersuchten Azaborolinyl-Sandwichkomplexe gleichartig, so unterscheiden sie sich jedoch in der Position der Ringe zueinander. Erstmals wird nun beim Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyl)ruthenium eine ekliptische Form gefunden, in der sich die Ringliganden nicht ausweichen, vielmehr auf der gleichen Molekülseite angeordnet sind.

Daß die Methyl- und *tert*-Butyl-Gruppen sich unter Aufgabe der Koplanarität der Ringe ausweichen,

statt eine Antiposition einzunehmen, läßt sich wohl nicht allein auf die Größe des Rutheniums zurückführen, denn der Vergleich mit dem ähnlich großen Vanadium im Bis(2-methyl-1-trimethylsilyl- η^5 -1,2-azaborolinyl)vanadium [2] zeigt hier bei etwas größeren Metall-Stickstoff- bzw. Metall-Bor- und Metall-Kohlenstoff-Abständen eine Antiposition der Trimethylsilyl-Gruppen bei ekliptischer Anordnung der Azaborolinylringe. Der Interplanarwinkel von $8,6^\circ$ ist eine Folge der Repulsion zwischen den *tert*-Butyl- und Methyl-Substituenten, da der kürzeste Abstand zwischen einem Wasserstoffatom der Methyl-Gruppe und einem Wasserstoffatom der *tert*-Butyl-Gruppe des anderen Ringes 2,3 Å beträgt, was etwa der Summe zweier van-der-Waals-Radien des Wasserstoffs entspricht. Bei paralleler Anordnung der Ringe würde der Abstand der beiden Wasserstoffatome 1,82 Å betragen, was die Summe der van-der-Waals-Radien deutlich unterschreiten würde.

Kristallpackungseffekte sowie Bindungsverhältnisse im Molekül sind bei den Metallocenen verantwortlich für die eingestellte Konformation. Wie Festkörper-NMR-Untersuchungen und Potentialbarriereberechnungen an Ferrocen, Ruthenocen und Dibenzolchrom zeigen [13], bestimmen die intermolekularen Wechselwirkungen im Kristallgitter sowie bindende Wechselwirkungen im Molekül die Größe der Potentialbarrieren bei Rotation der Cyclopentadienylringe um die Hauptachse des Moleküls.

Daher kann man die beim (BN/NB)-Bis(1-*tert*-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyl)ruthenium (**1a**) gefundene Anordnung der Ringe weder allein auf Packungseffekte, noch ausschließlich auf die Wechselwirkung bindender Orbitale zurückführen, sondern wohl auf die Summe beider Wechselwirkungen. Es scheint jedoch, daß die Repulsion der Substituenten an den Azaborolinyl-Ringen eine untergeordnete Rolle spielt und in erster Linie die beiden oben genannten Effekte die Konformation bestimmen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche und Messungen wurden unter strengstem Luftausschluß und in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Kernresonanzspektren: Varian XL-200. – Massenspektren: MAT 312. – Analysen: Analytisches Laboratorium des Fachbereichs Chemie der Universität Essen und Fa. Dornis und Kolbe, Mülheim (Ruhr).

Bis(1-tert-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolinyll)-ruthenium (1)

1,36 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5,20 mmol) werden in 80 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Nach Abfritzen wird von der dunkelrotbraunen Lösung das THF abgezogen. Der schwarzbraune Rückstand wird 2 h bei 50 °C und 10^{-3} Torr getrocknet und entspricht in seiner analytischen Zusammensetzung der Formel $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{THF}$.

Ber. C 26,00 H 4,91 Cl 28,77,
Gef. C 27,52 H 4,77 Cl 29,18.

2,06 g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{THF}$ (5,58 mmol) werden in 30 ml THF gelöst und nach Zugabe von 0,17 g Zinkstaub (2,60 mmol) 2 h gerührt, wobei die anfangs dunkelrotbraune Farbe nach dunkelblau umschlägt. Diese RuCl_2 -haltige Lösung wird bei -70 °C innerhalb von 30 min zu einer Lösung von 2,23 g 1-tert-Butyl-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium [2, 14, 15] (16 mmol) in 40 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen. Der 2 h bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr getrocknete Rückstand wird mit 70 ml Petrolether (40–60 °C) 2 h extrahiert. Nach Abfritzen der Petroletherlösung und Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen braunen öligen Rückstand, der bei 10^{-3} Torr und Raumtemperatur 3 h getrocknet wird. Bei 80 °C und 10^{-4} Torr kondensiert **1** als gelbliches Öl in eine auf -70 °C gekühlte Vorlage, aus dem farbloses **1a** teilweise auskristallisiert. Ausbeute: 0,25 g (13%).

Wegen der durch Zersetzungsprodukte etwas unreinigten Verbindung konnten keine exakten elementaranalytischen Daten erhalten werden. Die Charakterisierung gelang jedoch zuverlässig durch die Röntgenstrukturanalyse, NMR-Messungen und Massenspektrum.

Molmasse ber. 373,11. – MS: m/e = 374 (65%; M^+), 317 (20; M-tert-Bu^+), 260 (62; M-2 tert-Bu^+), 57 (100; tert-Bu^+). – Angaben der NMR-Daten in Tab. III und im Text.

Bis(2-methyl-1-trimethylsilyl- η^5 -1,2-azaborolinyll)-ruthenium (2)

Eine wie im vorstehenden Versuch hergestellte Lösung von 0,859 g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{THF}$ (2,16 mmol) in 30 ml THF wird mit 0,071 g Zinkstaub (1,08 mmol) 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Bei -70 °C gibt man diese Lösung zu 6,5 mmol 2-Methyl-1-trimethylsilyl-1,2-azaborolinyllithium [14]. Nach 18 h bei -30 °C wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen und der dunkelbraune Rückstand bei 10^{-3} Torr 2 h getrocknet. Man versetzt den Rückstand mit 50 ml Petrolether (40 bis 60 °C) und frittet nach 50-min. Rühren vom Ungelösten ab. Das dunkelbraune Filtrat wird bei Raumtemperatur und 10^{-2} Torr vom Lösungsmittel befreit und bei 30 °C/ 10^{-3} Torr 3 h getrocknet. Aus dem dunkelbraunen öligen Rückstand läßt sich gelblich gefärbtes **2** bei 80 °C/ 10^{-3} Torr in eine -70 °C kalte Vorlage abkondensieren. Ausbeute: 150 mg (18%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{RuSi}_2$ (405,27). NMR-Daten von **2a** und **b** s. Tab. III.

Ber. C 41,49 H 7,46 N 6,91 Ru 24,94,
Gef. C 41,62 H 7,36 N 6,78 Ru 24,72.

MS: m/e = 406 (36%; M^+), 391 (4; M-Me^+), 331 (4; M-SiMe_3^+), 73 (100; SiMe_3^+).

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

- [1] G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika und R. Boese, J. Organomet. Chem. Ber. **256**, 255 (1983).
- [2] G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann und R. Boese, Chem. Ber. **115**, 3830 (1982).
- [3] D. Kampmann, Dissertation, Universität Essen 1983.
- [4] G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika und R. Boese, Chem. Ber. **116**, 951 (1983).
- [5] G. Schmid und R. Boese, Z. Naturforsch. **38b**, 485 (1983).
- [6] G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Bläser und R. Boese, Chem. Ber. **117**, 1052 (1984).
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Universität Göttingen 1981.
- [8] P. Seiler und J. D. Dunitz, Acta Crystallogr. **B 36**, 2946 (1980).
- [9] G. L. Hardgrove und D. H. Templeton, Acta Crystallogr. **12**, 28 (1959).
- [10] S. Amirkhalili, U. Höhner und G. Schmid, Angew. Chem. Suppl. **1982**, 50.
- [11] R. W. Crecely, K. M. Crecely und J. M. Goldstein, Inorg. Chem. **8**, 252 (1969).
- [12] P. C. Lauterbur und R. B. King, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3266 (1965).
- [13] A. J. Campbell, C. A. Fyee, D. Harold-Smith und K. R. Jeffrey, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **36**, 1 (1976).