

1-Phenyl-4,5-dihydroborepin (7)^[5] neigt bei Komplexierungsreaktionen unter drastischen Bedingungen zu Ringkontraktionen^[3]. Mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in siedendem Mesitylen bilden sich nebeneinander Tricarbonyl[η -(2-ethyl-1-phenylborol)]-eisen (6)^[4] und ein nicht näher untersuchtes Gemisch stereoisomerer Bis(2-methyl-1-phenylborinato)eisen-Komplexe.

Die Borol-Liganden in (4) bis (6) sind als Pentahapto-Vier-elektronen-Liganden an das Metall gebunden. Die Bor-Metall-Bindung unterdrückt in den Massenspektren die Abspaltung der Phenyl-Gruppe am Bor und ist bei (6) durch die ^{11}B -Verschiebung von $\delta = +19.6 \text{ ppm}$ ^[6] direkt nachweisbar. Ferner sind (4) bis (6) im Gegensatz zum extrem wasserempfindlichen Pentaphenylborol (2) gegen Wasser beständig.

Tabelle 1. Daten der Borol-Komplexe (4) bis (6).

(4):	MS (70 eV): m/e (ab 10 % $I_{\text{rel.}}$) 584 (7; M^+), 556 (20; $-\text{CO}$), 500 (100; -3CO), 322 (48; $\text{C}_2\text{BPh}_3\text{Fe}^+$), 264 (22; 322 $-\text{H}_2$, $-\text{Fe}$), 250 (14; $\text{C}_4\text{BPh}_5\text{Fe}^{2+}$), 178 (16; C_2Ph_2^+). IR (<i>n</i> -Hexan): 2056 s, 2001 s, 1992 cm^{-1} s; (KBr): 2048, 1997, 1990 cm^{-1} ; zum Vergleich: $(\text{C}_4\text{Ph}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3$ in KBr [7]: 2033, 1965, 1931 cm^{-1} ; ($\text{C}_5\text{Ph}_4\text{O}\text{Fe}(\text{CO})_3$ in KBr [7]: 2062, 2012, 1988 cm^{-1} .
(5):	MS (70 eV): m/e (ab 3 % $I_{\text{rel.}}$) 558 (3; M^+), 530 (24; $-\text{CO}$), 502 (100; -2CO), 444 (12; C_2BPh_5^+), 324 (52; $\text{C}_2\text{BPh}_3\text{Ni}^+$), 251 (14; $\text{C}_4\text{BPh}_5\text{Ni}^{2+}$), 178 (11; C_2Ph_2^+). IR (<i>n</i> -Hexan): 2073 s, 2031 cm^{-1} s.
(6):	MS (70 eV): m/e (ab 15 % $I_{\text{rel.}}$) 308 (32; M^+), 280 (30; $-\text{CO}$), 252 (36; -2CO), 224 (100; -3CO), 222 (17; 224 $-\text{H}_2$), 146 (30; 224 $-\text{C}_6\text{H}_6$), 56 (58; Fe^+). IR (<i>n</i> -Hexan): 2067 s, 2007 s, 2000 cm^{-1} s. ^1H -NMR (τ -Werte, in C_6D_6 bei Raumtemperatur, 100 und 270 MHz): 2.24 m (2 H_b), 2.66 m (2 H_m , H_p), 5.34 Pseudotriplett (3-H), 5.49 dd (4-H), 6.63 dd (5-H), 7.86 und 8.26 2 \times 6 Linien aus qq (CH_2), 9.12 t (CH_3); $^3\text{J}_{34} = 2.5$, $^3\text{J}_{45} = 4.5$, $^4\text{J}_{35} = 1.7$, $^2\text{J}_{\text{CH}_2} = 14.2$, $^3\text{J}_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 7.0 \text{ Hz}$.

Arbeitsvorschriften

(4): 670 mg (1.51 mmol) (2)^[8] und 750 mg (2.06 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ werden in 50 ml Toluol bei 45 bis 50°C gerührt, bis die blaue Farbe von (2) verschwunden ist. Abdampfen des Flüchtigen, Chromatographie an Al_2O_3 (7 % H_2O) mit Pentan/ CH_2Cl_2 (85:15) und Kristallisation aus Pentan/ CH_2Cl_2 ergibt 350 mg (4) (40 % Ausbeute), $\text{Fp} = 218$ bis 220°C, Zersetzung ab 260°C; blaßgelbe Kristalle, in Lösung licht- und luftempfindlich, leicht löslich in Toluol und CH_2Cl_2 .

(5): Zu 1.2 ml (9.3 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 10 ml Toluol tropft man bei 20°C 980 mg (2.21 mmol) (2)^[8] in 80 ml Toluol. Aufarbeitung wie für (4) und Kristallisation aus CH_2Cl_2 ergibt 654 mg (5) (53 % Ausbeute), $\text{Fp} = 214$ bis 216°C (Zers.); weinrote, etwas luftempfindliche Kristalle, in Lösung licht- und luftempfindlich, leicht löslich in Toluol und CH_2Cl_2 .

(6): 2.0 g (11.9 mmol) 1-Phenyl-4,5-dihydroborepin (7)^[5] und 6.5 ml (48 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden in 50 ml Mesitylen unter Rückfluß erhitzt, bis ca. 5.4 Liter CO (20°C) entwichen sind. Abtrennen des Solvens (10^{-2} Torr) und Chromatographie an 50 ml saurem Al_2O_3 (4 % H_2O) mit Pentan liefert ca. 300 ml goldgelbes Eluat mit 650 mg (6) (18 % Ausbeute). Bernsteinfarbenes Öl, bei -30°C fest; luft- und luftempfindlich. Weitere Elution mit Pentan/Diethylether (90:10) liefert

650 mg eines Gemisches stereoisomerer Bis(2-methyl-1-phenylborinato)eisen-Komplexe als braunrotes, halbfestes Öl.

Eingegangen am 15. Oktober 1976 [Z 581]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 20195-59-9 / (4): 60840-47-3 / (5): 60840-46-2 / (6): 60840-45-1 / $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 20982-74-5 / $\text{Ni}(\text{CO})_4$: 13463-90-1 / $\text{Fe}(\text{CO})_5$: 13463-40-6 / (7): 59269-92-0.

[1] 1. Mitteilung über Derivate des Borols. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] J. J. Eisch, N. K. Hota u. S. Kozima, J. Am. Chem. Soc. 91, 4575 (1969).

[3] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner u. A. Frank, Angew. Chem. 88, 450 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 433 (1976).

[4] Korrekte C,H,B- und Metall-Analysen liegen vor.

[5] D. Sheehan, Ph. D. Thesis, Yale University 1964; Diss. Abstr. 25, 4417 (1965); vgl. auch A. J. Leusink, W. Drenth, J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, Tetrahedron Lett. 1967, 1263.

[6] In C_6D_6 , bezogen auf $\text{Et}_2\text{O}\text{BF}_3$ (positives Vorzeichen bei tieferem Feld).

[7] W. Hübel u. E. H. Bräy, J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 250 (1959).

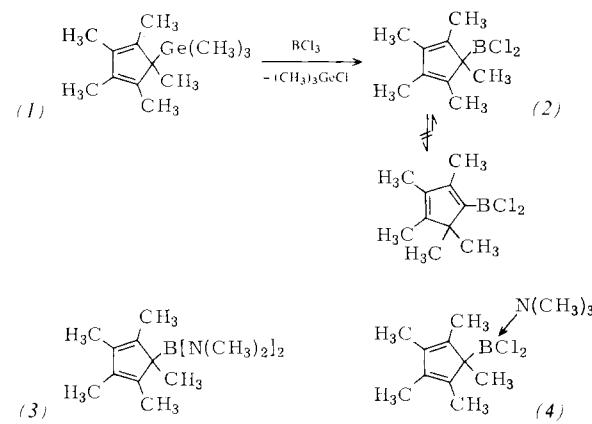
[8] Darstellung in Anlehnung an [2] aus 1,1-Dimethyl-2,3,4,5-tetraphenylstannol und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ in Toluol. Gute Proben von (2) sind tiefblau, $\text{Fp} = 243$ bis 245°C (Zers.); W. Oschmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1976.

Synthese und dynamisches Verhalten von Pentamethylcyclopentadienylboranen^[**]

Von Peter Jutzi und Arnulf Seufert^[*]

In den hier beschriebenen Pentamethylcyclopentadienylboranen ist das Boratom erstmals in Allylstellung an den Cyclopentadienring gebunden. Die bei allen bisher bekannten Cyclopentadienylboranen^[11] bevorzugten Vinylisomere können wegen der großen Aktivierungsenergie der 1,2-Methyl-Verschiebung hier nicht entstehen.

Durch Umsetzung von Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)german (1)^[21] mit Bortrichlorid gelingt die Synthese des thermisch überraschend stabilen Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)borans (2). Aus (2) entsteht mit Dimethylamin das Bis(dimethylamino)(pentamethylcyclopentadienyl)boran (3), mit Trimethylamin das Addukt (4)^[31].



Diese drei Verbindungen unterscheiden sich im dynamischen Verhalten, da die Wanderungsgeschwindigkeit der Borylgruppe von der Lewis-Acidität des Boratoms abhängt:

[*] Doz. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. A. Seufert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Verbindung (2) besitzt infolge von sehr schnell verlaufenden, entarteten sigmatropen Umlagerungen der BCl_2 -Gruppierung eine fluktuierende Struktur. Für die drei Arten chemisch nicht äquivalenter Methylgruppen tritt bei 40°C ein scharfes $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta=1.81\text{ ppm}$ (in CH_2Cl_2) auf; Abkühlung auf -80°C führt zu einer leichten Signalverbreiterung.

Verbindung (3) besitzt bei 40°C eine statische Struktur. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CH_2Cl_2) treten für vinylisch und allylisch gebundene Methylgruppen getrennte Signale auf: δCH_3 vinyl.: 1.83 ppm S(12); δCH_3 allyl.: 1.15 ppm S(3); $\delta\text{N}-\text{CH}_3$: 2.55 ppm breit (12). Bei Temperaturerhöhung setzen jedoch auch bei (3) Umlagerungen ein, die bei ca. 100°C zur Koaleszenz der Signale aller am Cyclopentadienring stehenden Methylgruppen führen. Zusätzlich bewirkt eine temperaturabhängige Rotationsbehinderung die Nichtäquivalenz der N-ständigen Methylgruppen.

Verbindung (4) ist bei allen Temperaturen ein statisches Molekül. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt auch bei 100°C noch scharfe, getrennte Signale für die verschiedenen Methylgruppen am Cyclopentadienring: δCH_3 vinyl.: 2.07 ppm S(6), 1.85 ppm S(6); δCH_3 allyl.: 1.22 ppm S(3); $\delta\text{N}-\text{CH}_3$: 2.75 ppm S(9).

Arbeitsvorschriften

Verbindung (2): Zu 3.2 g (27 mmol) BCl_3 in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -30°C langsam 6.6 g (26 mmol) (1) in 20 ml CH_2Cl_2 . Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur erhält man (2) durch fraktionierende Destillation im Vakuum als farblose Flüssigkeit, $K_p=55^\circ\text{C}/0.5\text{ Torr}$; Ausbeute 3.2 g (57%); M^\oplus : $m/e=216$ (0.5%).

Verbindung (3): Bei -30°C gibt man zu 2.7 g (59 mmol) $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ in 25 ml Pentan 3.2 g (15 mmol) (2) in 20 ml Pentan. Nach Abfiltrieren des Niederschlags erhält man (3) durch fraktionierende Destillation im Vakuum als farblose, viskose Flüssigkeit, $K_p=74^\circ\text{C}/0.05\text{ Torr}$; Ausbeute 1.8 g (52%); M^\oplus : $m/e=234$ (1.5%).

Verbindung (4): Bei -20°C gibt man zu 0.4 g (2 mmol) (2) in 35 ml Pentan 0.2 g (3 mmol) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Methylcyclohexan umkristallisiert; $F_p=135^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 0.4 g (73%); M^\oplus : $m/e=275$ (0.1%).

Eingegangen am 14. Oktober 1976 [Z 579]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 26168-10-5 / (2): 60828-63-9 / (3): 60828-64-0 / (4): 60828-65-1 / BCl_3 : 10294-34-5 / $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$: 124-40-3 / ^{11}B : 14798-13-1.

[1] P. Jutzi u. A. Seufert, Angew. Chem. 88, 333 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 295 (1976); und dort zitierte Literatur.

[2] A. Davison u. P. E. Rakita, Inorg. Chem. 9, 289 (1970).

[3] Die Konstitutionen von (2), (3) und (4) sind durch analytische Daten gesichert.

Das erste Oxoferrat(III) mit Ringstruktur:

$\text{Na}_{14}[\text{Fe}_6\text{O}_{16}]^{[1]}$

Von Gerold Brachtel und Rudolf Hoppe^[*]

Auf der Suche nach dem bislang unbekannten Na_3FeO_3 , das wir inzwischen in Form gelber, durchscheinender Kristalle

[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. G. Brachtel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

in Händen haben, erhielten wir eine weitere Phase als leuchtend gelbe, derbe Einkristalle, die sich an der Luft rasch zersetzen. Zur Darstellung wurden innige Gemenge von Na_2O_2 und FeO ($\text{Na}:\text{Fe}=2.2:1$) in Ni-Bömbchen (600°C , 5d) getempert. Das Produkt wurde unter getrocknetem Argon gehandhabt, Einkristalle wurden unter dem Mikroskop ausgelesen. $\text{Na}_4\text{Fe}_6\text{O}_8$ kristallisiert nach Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen triklin mit $a=11.47_2$, $b=8.33_7$, $c=5.96_6\text{ \AA}$, $\alpha=109.3^\circ$, $\beta=87.7^\circ$, $\gamma=111.2^\circ$, $Z=2$ (Diffraktometerdaten).

Zur Strukturbestimmung wurden 2116 symmetrieeunabhängige Reflexe vermessen^[2] (Mo-K α , Graphitmonochromator). Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden in Verbindung mit der Deutung der Patterson-Synthese aufgeklärt^[3]. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturparametern aller Teilchen ergab für 1932 Reflexe mit $F>2.5\sigma$ (F) einen R-Wert von 4.8% (Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$).

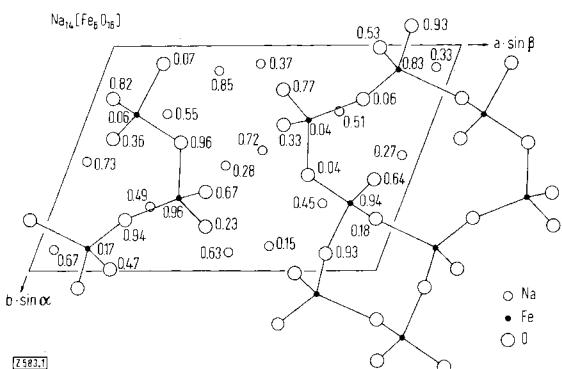


Abb. 1. Kristallstruktur von $\text{Na}_{14}[\text{Fe}_6\text{O}_{16}]$ nach [001]. Höhenangaben z in Bruchteilen von c .

Die Strukturanalyse ergibt folgendes Bild (Abb. 1):

Primärstruktur: Eisen ist nahezu tetraedrisch von O umgeben (mittlere Abstände: $\text{Fe}-\text{O}$ (terminal) = 1.84 \AA , $\text{Fe}-\text{O}$ (Brücke) = 1.91 \AA). Die Koordinationssphäre der Na-Teilchen ist unregelmäßig aufgebaut. Berechnet man Effektive Koordinationszahlen^[4] von Na gegenüber O, so erhält man für alle Na Werte um 4.

Sekundärstruktur: Die Struktur ist im Bereich der Elementzelle von Fe-Sechsringen geprägt; die Fe-Teilchen sind durch O-Brücken miteinander verbunden.

Tertiärstruktur: Längs [010] sind zwei Drittel der FeO_4 -Tetraeder im Sinne einer Dreierdoppelkette verknüpft, wie dies für das Silicat $\text{Na}_2\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ vorgeschlagen wurde^[5].

Die hier beschriebene Verbindung verdeutlicht erneut die Analogie zwischen Oxometallaten mit d^5 -Konfiguration und Silikaten^[6]. Sie findet auch bei den von uns dargestellten Verbindungen mit Inselstruktur, Na_5FeO_4 ^[7] und $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$ ^[8], ihren Ausdruck. Allerdings fehlt bei den Silikaten bislang der Strukturtyp zweier über eine gemeinsame Kante verknüpfter Tetraeder, der bei $\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]$ ^[9] und $\text{K}_6[\text{Mn}_2\text{O}_6]$ ^[10] beobachtet wurde.

Der Madelung-Anteil der Gitterenergie, MAPLE^[11] (8643.0 kcal/mol), stimmt mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Oxide (8612.5 kcal/mol, $\Delta=0.4\%$) sehr gut überein.

Eingegangen am 4. Oktober 1976 [Z 583]

[1] Teil der Dissertation G. Brachtel, Universität Gießen.

[2] Die Messung wurde von Dr. M. Jansen in unserem Institut mit einem Philips PW 1100 Vierkreisdiffraktometer durchgeführt.

[3] SHEL-X-Programmsystem, G. Sheldrick, unveröffentlicht.

[4] D. Fink u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 422, 1 (1976).

[5] I. Maki, Yogyo Kyokai Shi 76, 203 (1968).

[6] M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 417, 35 (1975); M. Jansen u. R. Hoppe, ibid. 409, 152 (1974).