## $\eta^5$ -2,3-Dihydro-1,3-diborol-Komplexe des Rhodiums [1]

 $\eta^5$ -2,3-Dihydro-1,3-diborole Complexes of Rhodium [1]

Klaus Geilich und Walter Siebert\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Frau Prof. Dr. Marianne Baudler zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. 41b, 671-674 (1986); eingegangen am 2. Januar/25. Februar 1986

2,3-Dihydro-1,3-diborole, Rhodium Sandwich Complexes

Reaction between  $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  and the 2,3-dihydro-1,3-diborole derivative **1** yields  $[(\mathbf{1})RhCl]_2$  (3). In **3** the chloro-bridge can be replaced by the 2,3-dihydro-1,3-diborolyl(**1**-H) or by the cyclopentadienyl group to give the sandwich complexes **4** and **5**, respectively. The complexes **3**-**5** contain a penta-coordinated carbon atom in the ligand **1**.  $^1H$  and  $^{11}B$  NMR data are reported.

2,3-Dihydro-1,3-diborole (1) bilden mit Metallen auf zweierlei Weise Komplexe: Nach Abspaltung des Ringwasserstoffatoms an C2 wirkt das frei nicht existente 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl (1-H) als 3e-Ligand, der auch bifacial komplexierbar ist [1]. Als Vierelektronendonor tritt der Heterocyclus 1 ausschließlich in terminaler Position auf. Ein Beispiel hierfür ist der Cobalt-Sandwichkomplex 2, in dem das C2-Atom von 1 pentakoordiniert vorliegt und

Wir berichten hier über die Darstellung der Rhodium-Komplexe 3–5 mit 1 als terminalem 4e-Liganden. Aus dem Chlor-verbrückten Zweikernkomplex 3 ist der 16 VE-Sandwich 4 und der zu 2 analoge 18 VE-Sandwich 5 zugänglich. In 4 liegen erstmals ein 2,3-Dihydro-1,3-diborol- und ein 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Ligand (1-H) nebeneinander vor.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0340-5087/86/0600-0671/\$ 01.00/0

## **Ergebnisse**

Darstellung und Eigenschaften

 $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$  reagiert bei R.T. in THF mit 1 unter Ethylenentwicklung zu 3, das durch Chromatographie als rotes Öl in 70–85-proz. Ausbeute erhalten wird. 3 ist temperaturlabil und zersetzt sich beim Erwärmen bzw. bei längerem Stehen [3].

$$[(C_2H_4)_2RhCl]_2 + 21 \rightarrow 3 + 4C_2H_4$$

Umsetzung von 3 mit Kalium in Anwesenheit von 1 ergibt rotes 4 in 71% Ausbeute. 4 läßt sich durch Chromatographie rein isolieren; bei der Sublimation (80 °C/0,01 Torr) entsteht teilweise der grüne Tripeldecker [(4)Rh(1-H)] als Sublimationsrückstand [4]. Diese Umwandlung erfolgt rasch oberhalb des Schmelzpunktes (102 °C).

$$3 + 2 1 + 2 K \rightarrow 2 4 + 2 KCl + H_2$$

Bei Reaktionen von 3 mit (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Na wird die Chlorbrücke unter Bildung des 18 VE-Sandwichs 5 eliminiert. Als Nebenreaktion erfolgt Deprotonierung von 5 durch (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Na zum Sandwichanion (5-H)<sup>-</sup>, das mit HCl-Etherat die Neutralverbindungen 5 zurückbildet. Durch Chromatographie wird 5 als gelbes Öl

Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Siebert.

isoliert und bei 75 °C/0,01 Torr destilliert (75% Ausbeute).

$$3 + 2 (C_5H_5)Na \rightarrow 25 + 2 NaCl$$

Spektren und Konstitution

Bei den drei Komplexen 3–5 wird im  $^1$ H-NMR-Spektrum eine Kopplung des axialen Wasserstoffs mit der Methylgruppe am C2-Atom des Heterocyclus und mit dem Rhodium-Kern ( $^2J_{Rh-H}=7.5\pm1$  Hz für 3 und 5, 5 Hz für 4) beobachtet. In den Verbindungen liegt jeweils Rh $^I$  vor, bei 3 und 4 handelt es sich um 16 Valenzelektronen-Komplexe, während 5 wie 2 18 VE aufweist. Eine Anordnung mit agostischem Wasserstoff, d.h. eine 3z/2e-Bindung C-H-Rh, oder eine Rh-H-Bindung kann aufgrund der kleinen Kopplungskonstanten ausgeschlossen werden.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe 3 und 5 liefern für die C-Ethyl- bzw. B-Ethylgruppen des Heterocyclus 1 ABX<sub>3</sub>- bzw. ABC<sub>3</sub>-Spinsysteme, welche die monofaciale Koordination des Liganden beweisen. Für die equatoriale Methylgruppe am C2-Atom wird keine  ${}^{3}J_{Rh-H}$ -Kopplung beobachtet. In 4 liefern die beiden unterschiedlichen Liganden 1 und (1-H) für die C-Ethyl- und B-Ethylgruppen zwei Signalsätze, die nicht eindeutig den Ringen 1 oder (1-H) zugeordnet werden können. Durch Doppelresonanz lassen sich miteinander koppelnde Systeme sowie einzelne Signallagen ermitteln. Eine gauche-Anordnung der Liganden wie in Bis(2,3-Dihydro-1,3diborol)nickel [5] kann ausgeschlossen werden, da diese eine weitere Verdopplung der Signale für die Kohlenstoff- und Borethylgruppen zur Folge hätte.

Die Hochfeldverschiebung der Signale im <sup>11</sup>B-NMR der Komplexe **3–5** entsteht durch die Erhöhung der Koordinationszahl des Bors von drei im freien Liganden **1** ( $\delta$ =70,0) auf vier im Komplex. Für den 16 VE-Sandwich **4** sind zwei <sup>11</sup>B-Signale zu erwarten. Vermutlich unterscheiden diese sich nicht relevant in ihrer chemischen Verschiebung, so daß ein breites Signal beobachtet wird. Im Felddesorptionsmassenspektrum findet man den Molpeak bei m/z=656 in der für die Methode zu erwartenden schlechten Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung. Der Sandwich **4** zeigt in der Molpeakregion um m/z=482 signifikante Abweichungen von der berechneten Isotopenverteilung, die durch  $\{M-H\}^+$  (2,8%) und  $\{M-2H\}^+$  (40,7%) erklärt

werden. Im Massenspektrum von  $\mathbf{5}$  tritt der Molpeak bei m/z = 358 auf.

## Diskussion

Die bei dem Co-Sandwich 2 erstmals gefundene und durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesene Pentakoordination [1] des C2-Atoms des intakten Liganden 1 trifft aufgrund der spektroskopischen Daten auch für die Rhodium-Komplexe 3-5 zu. Es werden signifikante Hochfeldverschiebungen der Signale des axialen Wasserstoffatoms in 3 und 5 (s. exp. T.) gefunden, bei 4 ist dies weniger stark ausgeprägt. Der Grund hierfür liegt wohl in den besonderen elektronischen Wechselwirkungen zweier Lewis-acider Liganden mit dem Zentralmetall: Bei dem analogen Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Sandwich ebenfalls ein Hochfeldsignal bei  $\Delta \delta = -3.1$  gefunden [6]. Sowohl die <sup>1</sup>H-Kopplung mit der equatorialen Methylgruppe als auch diejenige mit dem <sup>103</sup>Rhodium-Atom beweisen, daß der Wasserstoff sich am C2-Atom befindet. Wie in 2 ist die C-H-Bindung in 3-5 jeweils aktiviert, so daß eine dem Co-Sandwich analoge Reaktivität gefunden wird. Dies gilt insbesondere für 5 [4]. Die geringe thermische Stabilität von 3 ist auf die leichte Eliminierung von HCl zurückzuführen, wobei das 12 Valenzelektronenfragment (VE) [Rh(1-H')] entstehen sollte. Hierbei handelt es sich um eine Stapeleinheit für Oligodecker- bzw. Polydecker-Sandwichkomplexe, die wir erstmals mit dem 13 VE-Stockwerk [Ni(1-H')] aufbauen konnten [2, 7]. Bei dem thermischen Zerfall von 3 entstehen dunkle Produkte, die vermutlich durch Donor-/Akzeptor-Eigenschaften der postulierten [Rh(1-H)]-Fragmente gebildet werden.

Die präparativ interessante "Dimerisierung" des roten Sandwichs 4 in den grünen Tripeldecker-Sandwichkomplex [(4)Rh(1-H)] unter Eliminierung des Liganden 1 bedeutet, daß die 16 VE-Anordnung in 4 in die elektronisch günstigere 28 VE-Konfiguration umgewandelt wird. Zwar wird hierdurch nicht die den 18 VE entsprechende 30 VE-Anordnung erreicht [8], aber doch insgesamt eine Stabilisierung im Zweikernkomplex erzielt [4].

## **Experimenteller Teil**

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt.

NMR: Bruker 300 MHz (<sup>1</sup>H); MS: MAT CH 7.

Bis[ $(\eta^5$ -2,3-dihydro-1,3-diborol)-rhodium-chlorid] (**3**)

[( $C_2H_4$ )<sub>2</sub>RhCl]<sub>2</sub> (360 mg, 0,94 mmol) wird in 40 ml THF gelöst, mit **1** (360 mg, 1,90 mmol) versetzt und 18 h bei R.T. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen, mit PE aufgenommen und schnell über Silicagel (5 cm) filtriert. **3** läuft als rote Zone, die Verbindung zersetzt sich beim Destillieren. Auf Trockeneis ist **3** monatelang lagerbar. Ausb. 490 mg (0,75 mmol, 80%), MS (FD): m/z = 656 (M<sup>+</sup>, 65%).

<sup>1</sup>H-NMR<sup>a</sup>: δ-Wert, Multiplizität (Integralwert), Spinsystem, Kopplungskonstanten [Hz], Zuordnung: 2,25 m(2), 2,0 m(2), 1,00 t(6), ABX<sub>3</sub>,  $J_{AX} = J_{BX} = 7,7$ ,  $J_{AB} = 13,3$ , C-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 1,5 m(4), 1,40 t(6), ABC<sub>3</sub>,  $J_{AC} = J_{BC} = 7,5$ , B-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 0,97 d(3), -7,9 m(1), A<sub>3</sub>XM (M = Rh),  $J_{AX} = 3,5$ ,  $J_{XM} = 7,5$ °, B<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>; <sup>11</sup>B-NMR<sup>b</sup>: δ = 33,9.

 $^a$  Gegen TMS, in  $C_6D_6;\,^b$  gegen  $Et_2O-BF_3$  in  $C_6D_6;\,^c$  entkoppelt A.

C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>B<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub> (656,6) Ber. C 43,97 H 7,33, Gef. C 43,85 H 7,37.

 $(\eta^5-2,3-Dihydro-1,3-diborolyl)$ rhodium- $(\eta^5-2,3-dihydro-1,3-diborol)$  (4)

3 (250 mg,0,38 mmol) wird in 10 ml THF gelöst und mit 1 (155 mg,0,82 mmol) versetzt. Das Gemisch wird auf einen Kaliumspiegel (30 mg,0,76 mmol) gegeben und 2 h bei R.T. gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der dunkle Rückstand mit PE aufgenommen und über eine Silicagelsäule chromatographiert. 4 wird als erste, rote Zone eluiert. Fp. 102 °C (Grünfärbung durch Tripeldeckerbildung), Sublimation bei 80 °C/0,01 Torr. Ausb. 260 mg (0,54 mmol, 71%), rote Nadeln (aus PE).

MS (EI): m/z = 484 ( $\{M+2\}^+$ , 3%); 483 ( $\{M+1\}^+$ , 22%); 482 ( $M^+$ , 96%); 481 ( $\{M-1\}^+$ , 100%); 480 ( $\{M-2\}^+$ , 99%); 479 ( $\{M-3\}^+$ , 63%); 465 ( $\{M-CH_4\}^+$ , 11%); 452 ( $\{M-C_2H_5\}^+$ , 70%); 423 ( $\{M-2C_2H_5\}^+$ , 47%); 332 (41%); 292 ( $\{M-1\}^+$ , 14%); 262 ( $\{M-1-2CH_3\}^+$ , 24%); 234 ( $\{M-1-2C_2H_5\}$ , 16%); 232 ( $\{M-1-4CH_3\}^+$ , 22%).

<sup>1</sup>H-NMR<sup>a</sup>: δ-Wert, Multiplizität (Integralwert), Spinsystem, Kopplungskonstanten [Hz], Zuordnung: 2,55 m(2), 2,45 m(2), 1,05 t\*, ABX<sub>3</sub>,  $J_{AX} = J_{BX} = 8,1$ ,  $J_{AB} = 12,3$ , C-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 2,2 m(4), 1,20 t\*, ABX<sub>3</sub>,  $J_{AX} = J_{BX} = 8,1$ , C-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 1,95 s(3), B<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>; 1,20 m\*, ABC<sub>3</sub>, B-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; A<sub>3</sub>X,  $J_{AX} \approx 5$ , B<sub>2</sub>C-CH<sub>3</sub>, 0,95 m\*, ABC<sub>3</sub>, B-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 1,10 d\*, -3,7 d(1), A<sub>3</sub>XM (M = Rh),  $J_{AX} \approx 5$ ,  $J_{XM} = 5^{c}$ , B<sub>2</sub>CHH<sub>3</sub>; <sup>11</sup>B-NMR<sup>b</sup>:  $\delta = 34.7$ .

 $^a$  Gegen TMS in  $C_6D_6;\,^b$  gegen  $Et_2OBF_3$  in  $C_6D_6;\,^c$  ent-koppelt A; \*  $\Sigma$  der Integralwerte = 35.

C<sub>24</sub>H<sub>47</sub>B<sub>4</sub>Rh (481,8) Ber. C 59,86 H 9,77, Gef. C 59,95 H 9,91.

 $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-rhodium- $(\eta^5$ -2,3-dihydro-1,3-diborol) (5)

3 (280 mg, 0,43 mmol) wird in 5 ml THF gelöst und mit  $(C_5H_5)$ Na-Lösung (0,82 mmol) in Ether bei -10 °C versetzt. Innerhalb 1 h wird auf R.T. erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und mit PE aufgenommen; der unlösliche Rückstand wird in THF gelöst und mit HCl-Etherat versetzt. Nach Abziehen des Solvens wird in PE aufgenommen. Die vereinigten PE-Lösungen werden chromatographiert (Silicagel). 4 wird als gelbe Zone isoliert. Kp. 75 °C/0,01 Torr. Ausb. 230 mg (0,63 mmol, 75%) gelbes Öl.

MS (EI):  $m/z = 358 \, (M^+, 100\%); 343 \, (\{M-CH_3\}^+, 14\%); 328 \, (\{M-2CH_3\}^+, 61\%); 313 \, (\{M-3CH_3\}^+, 17\%); 299 \, (\{M-2CH_3-C_2H_5\}^+, 58\%); 285 \, (\{M-CH_3-2CH_2H_5\}^+, 20\%); 271 \, (\{M-3C_2H_5\}^+, 24\%); 168 \, (C_5H_5Rh^+, 31\%).$ 

<sup>1</sup>H-NMR<sup>a</sup>: δ-Wert, Multiplizität (Integralwert), Spinsystem, Kopplungskonstanten [Hz], Zuordnung: 4,65 s(5), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; 2,25 m(2), 1,95 m(2), 1,20 t(6), ABX<sub>3</sub>,  $J_{AX} = J_{BX} = 7,7, J_{AB} = 13,3, C-C_2H_5; 1,5 m(4), 1,30 t(6), ABC<sub>3</sub>, <math>J_{AC} = J_{BC} = 7,8, B-C_2H_5; 1,27 d(3), -6,75 m(1), A<sub>3</sub>XM (M = Rh), <math>J_{AX} = 4,5, J_{XM} = 7,5^c, B_2CHCH_3;$  <sup>11</sup>B-NMR<sup>b</sup>: δ = 24,7.

 $^a$  Gegen TMS, in  $C_6D_6;\,^b$  gegen  $Et_2O\cdot BF_3$  in  $C_6D_6;\,^c$  entkoppelt A.

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>B<sub>2</sub>Rh (357,9) Ber. C 57,05 H 8,11, Gef. C 56,77 H 8,06.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG für Unterstützung dieser Untersuchungen.

- [1] 2. Mitteilung über Komplexe mit einem pentakoordinierten Kohlenstoffatom; 1. Mitteilung: J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf und H. Wadepohl, Organometallics 2, 1666 (1983).
- [2] W. Siebert, Angew. Chem. 97, 924 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 943 (1985).
- [3] K. Geilich, Dissertation, Universität Heidelberg 1986.
- [4] K. Geilich und W. Siebert, in Vorbereitung.
- [5] T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck und W. Siebert, Angew. Chem. 96, 994 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, 965 (1984).
- [6] J. Edwin und W. Siebert, unveröffentlicht.
- [7] T. Kuhlmann, S. Roth, J. Rozière und W. Siebert, Angew. Chem. 98, 87 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 25, 105 (1986).
- Engl. **25**, 105 (1986). [8] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3219 (1976).