

Synthese neuer μ -1,4-Diboracyclohexadien-Tripeldecker-Komplexe [1]

Synthesis of New μ -1,4-Diboracyclohexadiene Triple-Decker Complexes [1]

Karl-Fred Wörner und Walter Siebert*

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

Z. Naturforsch. **44b**, 1211–1213 (1989); eingegangen am 23. Mai 1989

μ, η^6 -1,2,3,4-Tetramethyl-1,4-diboracyclohexadiene Triple-Decker,
1,2,3,4-Tetramethyl-1,4-diboracyclohex-2-ene-diide

1,2,3,4-Tetramethyl-1,4-diboracyclohex-2-ene (**1**) reacts in THF solution with two equivalents of potassium metal to yield a red solution of the dianion $\mathbf{1}^{2-}$. Reactions of $\mathbf{1} \cdot 2\text{K}$ with allylnickel bromide dimer, cyclooctadiene-rhodium chloride dimer or bis(ethene)rhodium chloride dimer give the triple-deckers **3**, **4**, and **5**, respectively. The constitution of the diamagnetic (30 VE) triple-deckers is derived from NMR and MS data.

1,4-Dialkyl-1,4-diboracyclohex-2-en-Derivate (**1**) [2] reagieren mit Übergangsmetall-Komplexfragmenten zu Sandwich- und Tripeldecker-Komplexen des 1,4-Diboracyclohexadiens (**2**). Dabei werden aliphatische C–H-Bindungen in **1** aktiviert, so daß es unter Wasserstoffeliminierung zur intermediären Bildung und Stabilisierung von **2** im Komplex kommt.

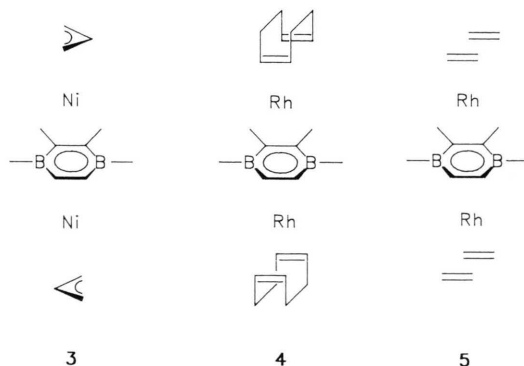
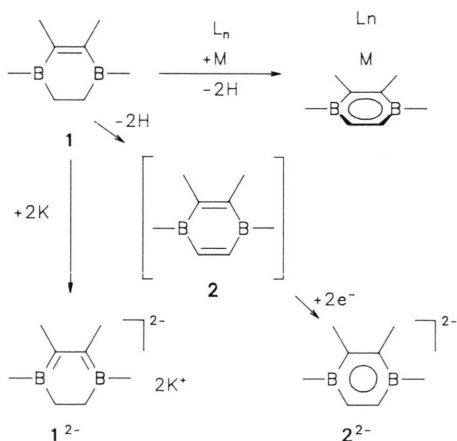
Zur Synthese neuer 1,4-Diboracyclohexadien-Metallkomplexe [3] lag es nahe, anionische Liganden einzusetzen. Zahlreiche Beispiele hierfür sind von Herberich *et al.* aus der Chemie des Borols [4] und Borabenzols [5] bzw. deren Anionen bekannt. Für das 1,4-Diboracyclohex-2-en (**1**) ergeben sich zwei Möglichkeiten der Anionenbildung: Deprotonierung zu $\mathbf{2}^{2-}$ und Reduktion zu $\mathbf{1}^{2-}$. Zur Deprotonierung

von Borheterocyclen sind sperrige Stickstoffbasen wie Lithium-2,2',6,6'-tetramethylpiperidid und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid gut geeignet [6].

Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzungen von **1** mit den sperrigen Basen in THF werden keine Anionen $\mathbf{2}^{2-}$ erhalten (^{11}B -NMR-Kontrolle). Auch ergeben diese Lösungen mit Allylnickelbromid-Dimer bzw. Bis(ethen)rhodiumchlorid-Dimer nicht die gewünschten Metallkomplexe **3** und **5**. Die ^{11}B -NMR-Spektren anionischer Heterocyclen zeigen folgende chemische Verschiebungen (ppm): $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_5\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)]$ [7]: $\delta = 27$, $\text{K}_2[\text{H}_4\text{C}_4\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)]$ [4]: 29, $\text{Na}_2[\text{CpFeCp}-\text{B}(\text{C}_4\text{H}_4)\text{B}-\text{CpFeCp}]$ [8]: 26, $\text{Li}_2[\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2(\text{NMe}_2)]$ [6]: 37.

Mit Kalium reagiert **1** in THF zu einer roten Lösung, deren ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei -16 ppm aufweist. Da bei der Reaktion keine Wasserstoffentwicklung beobachtet wird, ist die Anionenbildung $\mathbf{1}^{2-}$ wahrscheinlich. Für Natrium-9-(di-



* Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Siebert.

ethylboryl)-fluorenid wird ein ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = -25,5$ gefunden [9]. Zu Umsetzungen mit **1**·2 K wird die filtrierte THF-Lösung bei -50°C auf vorgelegtes Organometallhalogenid getropft und einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung der Komplexe **3**, **4** und **5** erfolgt nach Entfernen des THF im HV durch Säulenchromatographie.

Bis(η^3 -allylnickel)- μ , η^6 -1,4-diboracyclohexadien (**3**)

Durch Umsetzung von **1**·2 K mit Allylnickelbromid-Dimer entsteht der rote Tripeldecker **3** in 17% Ausbeute. Diamagnetisches **3** ist in Lösung gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sehr empfindlich, thermisch jedoch bis 150°C stabil. Im Gegensatz zu Tris(allyl)dinickel- μ , η^5 -2,3-dihydro-1,3-diborolyl-Derivaten [1, 10] reagiert **3** nicht zu einem Polydecker-Sandwichkomplex mit 1,4-Diboracyclohexadien-nickel als Stapel-einheit.

Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man ein für statisch gebundene η^3 -Allylgruppen typisches AM_2X_2 -Spinsystem [11] mit einem Septett bei $\delta = 4,72$ für das mittlere H-Atom und zwei Dubletts bei 2,56 und 1,36 ppm für H_{syn} und H_{anti} . Im ^{13}C -NMR findet man für die Allylgruppe Signale bei $\delta = 99,8$ und 48,9 ($(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$: 112,1 und 52,6 ppm [12]).

Die zu den Boratomen α -ständigen Kohlenstoff-Atome des Heterocyclus sind durch das Quadrupolmoment der Boratome so stark verbreitert, daß sie bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Das ^{11}B -NMR-Signal liegt bei 6,8 ppm in einem für Tripeldecker-Komplexe charakteristischen Bereich.

Bis(η^4 -1,5-cyclooctadienrhodium)- μ , η^6 -1,4-diboracyclohexadien (**4**) und *Bis*(diethenrhodium)- μ , η^6 -1,4-diboracyclohexadien (**5**)

Herberich *et al.* [6] erhielten durch Umsetzung eines 1,2-Diboratabenzoldianions mit η^4 -Cyclooctadienrhodiumchlorid-Dimer einen COD-Rhodium-Tripeldecker des 1,2-Diborabenzols. Setzt man **1**·2 K mit $[(1,5\text{-COD})\text{RhCl}]_2$ um, so erhält man den Tripeldecker **4**. Mit Bis(ethen)rhodiumchlorid-Dimer reagiert **1**·2 K unter Bildung des Tetraethen-dirhodium-Tripeldeckers (**5**). Die orangeroten Verbindungen **4** und **5** sind gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit stabil, sie zersetzen sich oberhalb 150 bzw. 120°C . Im ^1H -NMR-Spektrum von **5** ergeben die Ethen-Protonen bei Raumtemperatur zwei breite Signale bei $\delta = 2,72$ und 1,35 [vgl. hierzu $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)$ [13]: 2,17 und 1,12 ppm (40°C)].

Ursache für dieses Verhalten ist eine gehinderte Rotation um die Metall-Ligand-Bindungsachse. Mit $\delta = 10,0$ für **4** und 8,1 für **5** liegen die ^{11}B -NMR-Signale im Erwartungsbereich für bifacial koordinierte Liganden.

Tab. I. ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten von **3**.

Zuordnung	δ (^1H)	Multiplizität	δ (^{13}C)
CH–B	6,05	s/2	
H_m (Allyl)	4,72	sept/2	99,8 (CH)
H_{syn} (Allyl)	2,56	d/4 $J(\text{HH})$ 6,4 Hz	44,9 (CH_2)
C– CH_3	2,06	s/6	18,5
H_{anti}	1,36	d/4 $J(\text{HH})$ 12,0 Hz	
B– CH_3	0,57	s/6	
δ (^{11}B)	6,8		

Tab. II. ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten von **4** und **5**.

Zuordnung	δ (^1H)	Multiplizität	δ (^1H)	Multiplizität
CH–B	4,99	s/2	4,76	s/2
CH(COD)	3,8–3,6	m/8		
H (Ethen)			2,72	m/8
C– CH_3	1,93	s/6	1,63	s/6
$\text{CH}_2(\text{COD})$	2,2–1,6	m/16		
H (Ethen)			1,35	m/8
B– CH_3	0,71	s/6	0,64	s/6
δ (^{11}B)	10,0		8,1	

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt; die Lösungsmittel wurden entsprechend getrocknet. NMR: Jeol-FX-90, Bruker AC 200; MS: Varian MAT CH 7.

Umsetzung von 1,2,3,4-Tetramethyl-1,4-diboracyclohex-2-en (1) [2a] mit Kalium

Durch leichtes Erwärmen von 0,2 g (5 mmol) Kalium im HV stellt man einen Kalium-Spiegel her, auf den man bei -60°C eine Lösung von 0,1 g (0,8 mmol) **1** in 10 ml THF gibt. Die Lösung färbt sich langsam rötlich; nach 2 h ist sie auf Raumtemperatur aufgewärmt und dunkelrot. Nach Abfritzen der Lösung wird unverbrauchtes Kalium hydrolysiert und mit 0,1 N HCl titriert; es ergibt sich ein Verbrauch von zwei Kalium pro Heterocyclus.

Bis(η^3 -allylnickel)- μ , η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-diboracyclohexadien (**3**)

Die auf -50°C gekühlte Lösung von **1**·2 K in THF wird auf 0,27 g (0,8 mmol) Allylnickelbromid-

Dimer abgefrittet. Man erwärmt auf 25 °C, läßt noch 2 h rühren, zieht THF im HV ab und chromatographiert mit Petrolether über Aluminiumoxid, desakt. mit 5% H₂O. Man erhält **3** als rote Zone, der eine violette Verbindung folgt, die kein Bor enthält. **3** wird zur weiteren Reinigung im HV bei 55 °C sublimiert. Ausbeute: 43 mg **3** (17%); Schmp.: 150 °C (Zers.); MS (EI): m/z (%) = 330 (M⁺, 25,0), 289 (M⁺–C₃H₅, 3,8), 41 (C₃H₅⁺, 100).

Bis(cyclooctadienrhodium)- μ , η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-diboracyclohexadien (4)

Zu 0,4 g (0,8 mmol) Cyclooctadienrhodiumchlorid-Dimer gibt man bei –50 °C eine Lösung von 1·2 K in THF und läßt auf 25 °C erwärmen. Nach Abziehen des THF im HV wird mit Petrolether an Aluminiumoxid (5% H₂O) chromatographiert. Ausbeute: 132 mg **4** (32%); Schmp.: 150 °C (Zers.); MS (EI): m/z (%) = 554 (M⁺, 51,4), 446 (M⁺–C₈H₁₂, 4,9), 211 (C₈H₁₂Rh⁺, 8,6), 108 (C₈H₁₂⁺, 5,1), 41 (BMe₂⁺, 100).

Bis(diethen-rhodium)- μ , η^6 -1,2,3,4-tetramethyl-1,4-diboracyclohexadien (5)

0,29 g (0,8 mmol) Bis(ethen)rhodiumchlorid-Dimer werden bei –50 °C mit einer THF-Lösung von 1·2 K umgesetzt. Nach Erwärmen auf 25 °C zieht man das Lösemittel im HV ab und chromatographiert an Aluminiumoxid (5% H₂O). Mit Toluol erhält man **5** als orangerote Zone. Ausbeute: 78 mg **5** (23%); Schmp.: 120 °C (Zers.); MS (EI): m/z (%) = 450 (M⁺, 28,1), 422 (M⁺–C₂H₄, 64,6), 394 (M⁺–2 C₂H₄, 30,7), 366 (M⁺–3 C₂H₄, 25,0), 338 (M⁺–4 C₂H₄, 100).

Diese Arbeit wurde gefördert mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 247 der Universität Heidelberg, des Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG.

- [1] Tripeldecker-Komplexe, 12; 11. Mitteilung: G. Brodt, T. Kuhlmann und W. Siebert, Chem. Ber. **122**, 633 (1989).
- [2] a) J.-K. Uhm, H. Römich, H. Wadepohl und W. Siebert, Z. Naturforsch. **43b**, 306 (1988);
b) W. Siebert, Pure Appl. Chem. **59**, 947 (1987);
c) J.-K. Uhm, Dissertation, Universität Heidelberg (1987).
- [3] Übersicht über 1,4-Diboracyclohexadien-Metallkomplexe: G. E. Herberich, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel (eds.): Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. 1, S. 399–401, Pergamon Press, Oxford (1982).
- [4] G. E. Herberich, B. Buller und W. Oschmann, J. Organomet. Chem. **195**, 637 (1980).
- [5] G. E. Herberich und H. J. Becker, Angew. Chem. **87**, 196 (1975).
- [6] G. E. Herberich, B. Hessner und M. Hostalek, Angew. Chem. **98**, 637 (1986); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **25**, 642 (1986); J. Organomet. Chem. **355**, 473 (1988).
- [7] A. J. Ashe III und P. Shu, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1804 (1971).
- [8] G. E. Herberich und B. Hessner, Chem. Ber. **115**, 3115 (1982).
- [9] P. Paetzold und B. Boeke, Chem. Ber. **109**, 1011 (1976).
- [10] W. Siebert, Pure Appl. Chem. **60**, 1345 (1988) und zit. Literatur.
- [11] J. K. Becconsall, B. E. Job und S. O'Brien, J. Chem. Soc. **1967A**, 423.
- [12] R. Benn und A. Rufinska, J. Organomet. Chem. **239**, C19 (1982).
- [13] R. Cramer, J. Am. Chem. Soc. **86**, 217 (1964).