

Hydrocobaltierung von 1,3-Dihydro-1,3-diborafulven-Derivaten mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Hydrocobaltation of 1,3-Dihydro-1,3-diborafulvene Derivatives with $\text{HCo}(\text{CO})_4$

Zsuzsa Nagy-Magos, Markus Enders, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

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

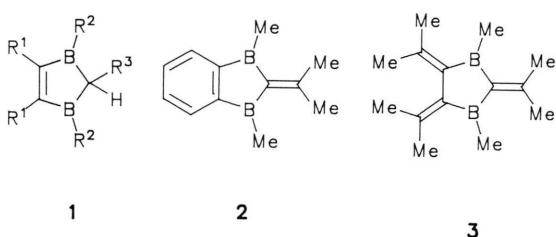
Herrn Prof. Dr. Paul Binger zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **47b**, 35–38 (1992); eingegangen am 20. Juni 1991

Hydrocobaltation, Tricarbonylcobalt Complexes,
4,5-Benzo-1,3,10,10-tetramethyl-1,3-dihydro-1,3-diborapentafulvene,
1,3-Dibora[5]radialene

Hydrocobaltation reactions of 1,3-dibora-4,5-benzofulvene (**2**) and 1,3-dibora[5]radialene (**3**) with $\text{HCo}(\text{CO})_4$ lead to the complexes tricarbonyl- $(\eta^5\text{-4,5-benzo-2-isopropyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl})\text{cobalt}$ (**4**) and tricarbonyl- $(\eta^5\text{-4-isopropenyl-2,5-diisopropyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl})\text{cobalt}$ (**5**) in 24% and 5% yield, respectively. The constitution of **4** and **5** follows from the spectroscopic data, and is proven by an X-ray structure analysis of **4**. The formation of **5** is accompanied by a 1,5-hydrogen shift in the 1,3-dibora[5]radialene (**3**).

Zum Aufbau reaktiver Carbonylmetallkomplexe des 2,3-Dihydro-1,3-diborols (**1**) [1] haben wir Hydrometallierungsreaktionen untersucht und festgestellt, daß $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ oder $\text{R}_3\text{NH}^+\text{HFe}(\text{CO})_4^-$ nicht mit 1,3-Dihydro-1,3-diborafulven-Derivaten zu $[\mathbf{1}\cdot\text{Fe}(\text{CO})_3]$ - bzw. $\text{R}_3\text{NH}^+[(\mathbf{1}\text{-H})\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ -Komplexen reagieren. Die Synthese eines 2,3-Dihydro-1,3-diborol-tricarbonyleisen-Komplexes $[\mathbf{1}\cdot\text{Fe}(\text{CO})_3]$ war uns schon auf anderem Wege gelungen [2], die Hydroferrierung eines 1,3-Diborafulvens zum Bis(1,3-diborolyl)-dicarbonyleisen-Komplex $(\mathbf{1}\text{-H})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ sollte einen Zugang zu Eisen-1,3-diborolyl-Polydeckerkomplexen ermöglichen. Im folgenden berichten wir über die Umsetzung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ mit den Diboraheterocyclen **2** und **3**, wobei die Addition von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ an die exocyclische Doppelbindung in 2-Position erfolgt.



Ergebnisse

Tricarbonyl($\eta^5\text{-4,5-benzo-2-isopropyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl})\text{cobalt}$ (**4**)

Die Umsetzung von **2** [3] mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ im Molverhältnis 1:1 läuft bei Raumtemperatur ab. Nach fünf Stunden ist der Komplex **4** entstanden, es liegt noch $\text{HCo}(\text{CO})_4$, aber kein $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vor. Die IR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung nach weiteren fünf Stunden zeigt keine Zunahme an Produkt **4**, jedoch die Bildung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ durch Zersetzung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Durch chromatographische Aufarbeitung (Al_2O_3 /Petrolether) wird **4** als roter Feststoff (Ausb. 24%, Schmp. 65 °C) isoliert. Die spektroskopischen Daten sind in Einklang mit einer Hydrocobaltierung von **2** unter CO-Eliminierung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das für eine Isopropyl-Gruppe charakteristische Septett ($\delta = 2,32$) und Dublett ($\delta = 1,04$). Durch die Komplexierung des Liganden **2** erfahren die Boratome in **4** eine Hochfeldverschiebung von 36 ppm, was eine starke Wechselwirkung des Heterocyclus mit dem $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragment signalisiert. Im Massenspektrum wird der Molpeak sowie die sukzessive Abspaltung von CO gefunden, im IR-Spektrum zeigt die $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe drei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 2074,5, 2029 und 2012,5 cm^{-1} .



* Sonderdruckanforderung an Prof. W. Siebert.

Bewiesen wird die Konstitution von **4** durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1). Der Heterocyclus ist entlang des Vektors B1–B3 um $12,3^\circ$ gefaltet, wodurch C2, C4 und C5 näher zum Cobalt-atom verschoben sind (s. Tab. I). Der Abstand des Co-Atoms zur besten Ebene durch den Fünfring beträgt $1,81\text{ \AA}$. Die Faltung entlang C4–C5 beträgt $3,5^\circ$, der Benzo-Ring ist eben (beste Ebene durch C4, C5, C7, C8, C9, C10: $\pm 0,015\text{ \AA}$). Ein CO-Ligand der $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe steht *trans* zum C2-Atom des Fünfrings.

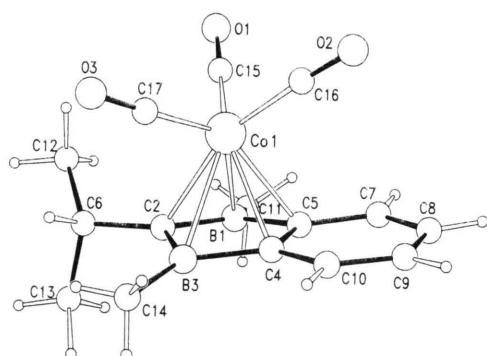


Abb. 1. Molekülstruktur von **4**.

Tricarbonyl(η^5 -4-isopropenyl-2,5-diisopropyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)cobalt (**5**)

Durch Reaktion des 1,3-Dibora[5]radialens **3** [4] mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ in Hexan entsteht der Komplex **5** in 5-proz. Ausbeute. Während der Umsetzung bildet sich viel $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Zerfallsprodukt von $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Offensichtlich verhindert die langsame 1,5-H-Verschiebung in den benachbarten Isopropyliden-Gruppen von **3**, daß das addierte $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Fragment unter CO-Eliminierung sich

zum $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Komplex **5** stabilisiert. Da die Hydrocobaltierung von Olefinen eine Gleichgewichtsreaktion ist, erfolgt der Zerfall von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ rascher als die Komplexbildung zu **5**.

Das durch Chromatographie an Al_2O_3 /Petrolether erhaltene gelbe, ölige **5** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Isopropyl-Substituenten (zwei Septets bei $\delta = 2,23$) und eine Isopropenyl-Gruppe ($\delta = 4,93$ und $4,52$). Wie bei **4** erscheint im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von **5** ein Hochfeldsignal ($\delta = 30,3$), dessen Lage charakteristisch für η^5 -Komplexbildung des Heterocyclus ist. Im IR-Spektrum treten wie bei **4** drei Carbonylabsorptionen auf.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt, die Lösungsmittel waren nach Standardmethoden getrocknet. Die $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Jeol-FX90 (28,75 MHz), die ^{13}C - und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Bruker AC 200 (50,2 bzw. 200 MHz), die Massenspektren mit einem Spektrometer Finnigan MAT 8230 und die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer 983 G aufgenommen.

Die Herstellung der Lösung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [5] erfolgte in *n*-Hexan aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, DMF und HCl. Die Konzentration der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Lösung wurde mit 0,1 N NaOH bei 0°C unter CO-Atmosphäre titriert. Die Heterocyclen **2** [3] und **3** [4] wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert.

Tricarbonyl(η^5 -4,5-benzo-2-isopropyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)cobalt (**4**)

Zu $0,26\text{ g}$ (1,43 mmol) **2** in 35 ml Petrolether werden bei -70°C $2,6\text{ ml}$ $\text{HCo}(\text{CO})_4$ /Hexan-Lösung (0,546 mol/l) getropft und auf 20°C erwärmt. Nach 5 Stunden Reaktionszeit werden nichtreac-

Co1–B1	2,295(2)	B1–C2	1,549(3)	C7–C8	1,352(3)
Co1–C2	2,174(2)	B1–C5	1,565(3)	C8–C9	1,425(3)
Co1–B3	2,305(2)	C2–B3	1,557(3)	C9–C10	1,356(3)
Co1–C4	2,191(2)	C2–C6	1,519(3)	C15–O1	1,135(3)
Co1–C5	2,170(2)	B3–C4	1,553(3)	C16–O2	1,123(3)
Co1–C15	1,798(2)	C4–C5	1,439(3)	C17–O3	1,134(3)
Co1–C16	1,808(2)	C4–C10	1,436(3)		
Co1–C17	1,795(2)	C5–C7	1,433(3)		
C5–B1–C2	104,2(1)	C4–B3–C2	104,6(1)	O2–C16–Co1	176,6(2)
B3–C2–B1	108,8(1)	C5–C4–B3	110,3(1)	O3–C17–Co1	176,3(2)
C6–C2–B1	128,9(1)	C4–C5–B1	110,5(1)		
C6–C2–B3	121,5(1)	O1–C15–Co1	175,0(2)		

Tab. I. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von **4**.

giertes $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (bei -60°C) und alle flüchtigen Anteile (bei 20°C) im Vakuum entfernt. Nach Chromatographie an Al_2O_3 /Petrolether erhält man 111 mg rotes **4** (0,34 mmol, 24%); Schmp. 65°C (aus Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7,19\text{--}7,14$ (m, 2 H), 6,85–6,80 (m, 2 H), 2,32 (sept, 1 H), 1,04 (d, 6 H, $^3J(\text{HH}) = 6,8$ Hz), 0,93 (s, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 230$ (br, CO), 132,7 (C_{Aryl}), 130,9 (C_{Aryl}), 120 (br, BC_{Aryl}), 32,4 (CHMe_2), 23,6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), -4 (br, BCH_3), CB_2 nicht gefunden; $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 34,1$; MS (EI): m/z (%) = 326 (M^+ , 8), 298 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 36) 270 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 47), 242 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 92); IR (Pentan): $\nu_{\text{CO}} = 2074,5$ (vs), 2029 (s), 2012,5 cm^{-1} (s).



Ber. C 55,29 H 5,26,
Gef. C 56,35 H 5,28.

*Tricarbonyl(η^5 -4-isopropenyl-2,5-diisopropyl-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl) cobalt (**5**)*

Zu 0,18 g (0,84 mmol) **3** in 12 ml Petrolether werden bei -70°C 1,2 ml $\text{HCo}(\text{CO})_4$ /Hexan-Lösung (0,546 mol/l) getropft, die Reaktionslösung wird langsam auf 5°C erwärmt. Nach fünf Stunden Reaktionszeit werden $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (bei -70°C auskristallisiert) und $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (-70°C , HV) entfernt. Die Lösung wird eingeeengt und an Al_2O_3 /Petrolether chromatographiert: 15 mg gelbes Öl ($\sim 5\%$ Ausb.). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4,93$ (m, 1 H, $= \text{CH}_2$), 4,52 (m, 1 H, $= \text{CH}_2$), 2,23 (2 sept, 2 H, $^3J(\text{HH}) = 6,8$ Hz), 1,78 (m, 3 H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 1,15 (d, 3 H, $^3J(\text{HH}) = 6,8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,14 (d, 3 H, $^3J(\text{HH}) = 6,8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,01 (d, 6 H, $^3J(\text{HH}) = 6,8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0,81 (s, 3 H, BCH_3), 0,76 (s, 3 H, BCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 144,5$ ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 113,6 ($= \text{CH}_2$), 32,2, 30,1, 25,7, 25,5, 24,1, 23,3 (2 \times CH, 4 \times CH_3), borgebundene C-Atome nicht gefunden; $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 30,3$; MS (EI): m/z (%) = 358 (M^+ , 4), 330 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 12), 302 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 76), 274 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), IR (Pentan): $\nu_{\text{CO}} = 2074,5$ (s), 2029,5 (m), 2022,5 cm^{-1} (s).

*Röntgenstrukturanalyse von **4** [6]*

Kristalldaten: $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{B}_2\text{CoO}_3$, $M = 325,9$, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 6,725(4)$, $b = 8,151(5)$, $c = 15,891(9)$ Å, $\alpha = 82,22(4)$, $\beta = 87,08(5)$, $\gamma = 72,06(4)^\circ$, $Z = 2$, $V = 821,0$ Å 3 , $d_{\text{calc}} = 1,32$ g cm $^{-3}$.

Intensitätsmessung: Siemens-Stoë AED 2-Diffraktometer, MoK $_\alpha$ -Strahlung, ω -scan, $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$, hkl -Bereich: $\pm 8, \pm 10, 20, 3950$ gemessene Reflexe, davon 3403 unabhängige, beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma_I$), empirische Absorptionskorrektur, Kristallgröße $0,75 \times 0,65 \times 0,65$ mm, $\mu = 9,9$ cm $^{-1}$, Transmissionskoeffizient 0,91–1,00.

Strukturbestimmung: Schweratommethode, Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome in gefundenen Lagen isotrop verfeinert, $R = 0,033$, $Rw = 0,043$, ($w = 1/\sigma^2_F$), Restelektronendichte 0,3 e Å $^{-3}$. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX 76 und SHELXS 86 [7] durchgeführt.

Tab. II. Atomparameter von **4**.

Atom	x	y	z	\overline{U}
Co 1	0,03810(4)	0,39690(3)	0,29153(2)	0,041
B 1	0,1958(4)	0,6122(3)	0,27291(16)	0,049
C 2	0,1510(3)	0,5522(3)	0,18936(13)	0,049
B 3	0,2901(4)	0,3612(3)	0,18593(15)	0,049
C 4	0,3784(3)	0,2980(2)	0,27704(12)	0,043
C 5	0,3234(3)	0,4404(2)	0,32714(12)	0,044
C 6	0,0265(4)	0,6600(3)	0,11299(16)	0,066
C 7	0,3957(4)	0,4070(3)	0,41288(14)	0,052
C 8	0,5200(4)	0,2481(3)	0,44457(15)	0,056
C 9	0,5777(3)	0,1080(3)	0,39445(15)	0,056
C 10	0,5060(3)	0,1304(3)	0,31418(14)	0,050
C 11	0,1449(6)	0,7989(3)	0,3030(2)	0,073
C 12	-0,1813(6)	0,7894(5)	0,1319(2)	0,092
C 13	0,1694(7)	0,7528(6)	0,0625(3)	0,109
C 14	0,3386(5)	0,2518(5)	0,10841(19)	0,072
C 15	-0,1638(4)	0,5753(3)	0,32837(15)	0,058
O 1	-0,3001(3)	0,6801(2)	0,35255(14)	0,087
C 16	0,0412(3)	0,2384(3)	0,38315(15)	0,055
O 2	0,0514(3)	0,1416(3)	0,44148(13)	0,085
C 17	-0,0747(4)	0,3095(3)	0,21503(15)	0,062
O 3	-0,1562(4)	0,2605(3)	0,16760(14)	0,099

\overline{U} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

- [1] P. Binger, *Angew. Chem.* **80**, 288 (1968); W. Siebert, U. Ender und W. Herter, *Z. Naturforsch.* **40b**, 326 (1985); G. Knörzer und W. Siebert, *ibid.* **45b**, 15 (1990).
- [2] W. Siebert, D. Büchner, H. Pritzkow, H. Wadeohl und F.-W. Grevels, *Chem. Ber.* **120**, 1511 (1987).
- [3] A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.* **123**, 2273 (1990).
- [4] M. Enders, A. Krämer, H. Pritzkow und W. Siebert, *Angew. Chem.* **103**, 80 (1991); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 84 (1991).
- [5] L. Kirch und M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4428 (1958).
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55791, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge 1976; SHELXS 86, Univ. Göttingen (1986).