

Hans Grundke¹⁾ und Peter I. Paetzold

Darstellung und Eigenschaften von Cyclopentadienyldiäthylboran

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 3. November 1970)

Cyclopentadienyldiäthylboran, $\text{Ä}_2\text{BCp}$ (**6**), läßt sich mit Hilfe von BF_3 aus seinen einfach zugänglichen Amin-Addukten **2a** und **2b** in Freiheit setzen. Aus den ^1H -NMR-Spektren folgt, daß sowohl das gesättigte B-Atom in **2a** und **2b** als auch das ungesättigte B-Atom in **6** an ein vinylisches C-Atom gebunden sind und daß jeweils nur ein Tautomeres vorliegt; bei der Bildung von **2a** und **2b** vollzieht sich eine 1.5-sigmatrope H-Verschiebung. Schon bei Raumtemperatur unterliegt **6** einer von Lewis-Säuren katalysierten Diels-Alder-Dimerisierung. Darstellung und Eigenschaften der Methylcyclopentadienylverbindung **7** entsprechen denen von **6**. Die Reaktion von **6** mit LiBu bzw. $\text{Na}[\text{BH}\ddot{\text{A}}\text{t}_3]$ führt zu LiCp bzw. NaCp, die Reaktion mit FeCl_2 zu FeCp_2 . Aus Na und **6** entsteht ein 1:1-Addukt.

Preparation and Properties of Cyclopentadienyldiethylborane

Cyclopentadienyldiethylborane, Et_2BCp (**6**), can be liberated from its easily available amine addition compounds **2a** and **2b** by the action of BF_3 . According to the ^1H n.m.r. spectra of **2a**, **2b**, and **6**, only one tautomeric species is present, with the boron atom in a vinylic position; a 1.5-sigmatropic hydrogen shift occurs during the formation of **2a** and **2b**. Diels-Alder dimers are formed from **6** already at room temperature with the aid of Lewis acids as catalysts. The synthesis and properties of the methylcyclopentadienyl compound **7** correspond to those of **6**. The reaction of **6** with LiBu, $\text{Na}[\text{BHEt}_3]$, or FeCl_2 , yields LiCp, NaCp, or FeCp_2 , respectively. A 1:1 addition compound is formed from **6** and Na.

Seitdem Piper und Wilkinson²⁾ vor nunmehr 14 Jahren die Beobachtung eines einzigen ^1H -NMR-Signals für den σ -gebundenen Cyclopentadienylrest in der Verbindung $\pi\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{-}\sigma\text{-Cp}$ auf eine Valenztautomerie zwischen 5 Spezies mit verschiedenen $\text{FeCp-}\sigma$ -Bindungen zurückgeführt haben, sind mehrere σ -Cyclopentadienylmetall-Verbindungen bekannt geworden, bei denen aus NMR-Messungen auf eine entsprechende Valenztautomerie geschlossen wurde. Cyclopentadienylverbindungen des Elements Bor wie CpBF_2 ³⁾, BCp_3 ^{3,4)}, $(\text{RNBCp})_3$ ⁵⁾ oder LiBCp_4 ⁶⁾ sind zwar in der Literatur beschrieben, jedoch liegen keine NMR-Spektren dieser Substanzen vor, so daß über ihre Konstitution wenig bekannt ist. Interessant ist in diesem Zu-

¹⁾ Teil der Dissertation H. Grundke, Techn. Hochschule Aachen 1970.

²⁾ T. S. Piper und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. **3**, 104 (1956).

³⁾ A. A. Prokhorova und Ya. M. Paushkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **135**, 84 (1960), C. A. **55**, 1325c (1961).

⁴⁾ R. Riemschneider und K. Heymons, Mh. Chem. **92**, 1980 (1961).

⁵⁾ V. Gutmann, A. Meller und E. Schaschel, J. organomet. Chem. **2**, 287 (1964).

⁶⁾ Ethyl Corp. (Erf. H. Shapiro, E. G. Dewitt und J. E. Brown), Amer. Pat. 3030398, C. A. **58**, 1489f (1963).

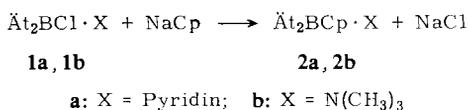
sammenhang das Verhalten der Cyclopentadienylverbindungen der dem Bor benachbarten Elemente Al, Si und C: Bei Verbindungen des Typs R_2AlCp liegt eine ähnliche Tautomerie wie für die oben zitierte Eisenverbindung vor, d. h. im Rahmen von Gleichgewichten kommt es zu ständigen sigmatropen 1.5-Verschiebungen des R_2Al -Restes am Cp-Rest⁷⁾; beim Cyclopentadienyltrimethylsilan, $(CH_3)_3SiCp$, kann man eine ähnliche Tautomerie beobachten⁸⁾, jedoch konkurriert mit der 1.5-Verschiebung des Silylrests eine wesentlich langsamere 1.5-Verschiebung eines H-Atoms, so daß im Gleichgewicht Verbindungen vorkommen, bei denen der Silylrest in Vinylstellung steht⁹⁾; beim Methylcyclopentadien, CH_3Cp , gibt es bisher keine Anhaltspunkte für eine Methyl-Verschiebung, vielmehr scheint sich das bei der Methylierung von Cp-Anion zunächst gebildete CH_3Cp mit allylständiger CH_3 -Gruppe durch H-Verschiebung in die stabileren Methylcyclopentadiene mit vinylständiger CH_3 -Gruppe umzulagern¹⁰⁾.

Welchem seiner Nachbar-elemente ist das Bor in Bezug auf seine Cyclopentadienylverbindungen verwandt? Diese Frage wird im folgenden anhand der NMR-Spektren einiger in reiner Form gewonnener Cyclopentadienylborane erörtert.

Darstellung der Cyclopentadienyldiäthylborane

Da wir zunächst nur das ¹H-NMR-Spektrum einer B—Cp-Verbindung vermessen wollten, versuchten wir, aus $BF_3 \cdot O\ddot{A}t_2$ und $CpMgBr$ nach Literaturvorschriften³⁾ das entgegen der Erwartung als kristallin beschriebene $CpBF_2$ und das entgegen der Erwartung als in THF und anderen Lösungsmitteln unlöslich beschriebene BCp_3 darzustellen, hatten dabei aber keinen Erfolg.

In Analogie zu der von *Köster*, *Horstschäfer* und *Binger*¹¹⁾ beschriebenen Substitution von Chlor gegen den Alkylrest in Chlorboran-Amin-Addukten kann man die Diäthylchlorboran-Amine **1a** und **1b** in Äther mit Natriumcyclopentadienid umsetzen und isoliert dabei die Cyclopentadienylboran-Amine **2a** und **2b**:



In entsprechender Weise erhält man aus **1a** mit Natrium-methylcyclopentadienid das (Methylcyclopentadienyl)diäthylboran-Pyridin (**5**).

Versucht man, $\ddot{A}t_2BCl$ ohne die Anwesenheit eines tertiären Amins mit $NaCp$ oder dem entsprechenden Methylderivat umzusetzen, so entsteht eine unübersichtliche Fülle von Produkten, wie unabhängig von uns auch *Köster* und Mitarbb.¹²⁾ gefunden haben. Eine entsprechende Umsetzung mit 2-Chlor-1.3.2-benzodioxaborol (**3**) als Ausgangskomponente liefert das Dimere des erwarteten Produkts:

7) *W. R. Kroll* und *W. Naegle*, *J. chem. Soc. [London]* **D** **1969**, 246.

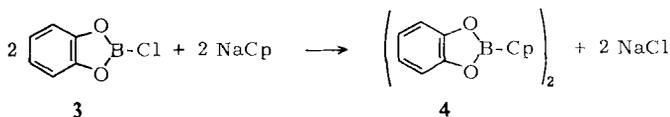
8) *P. Fritz* und *C. G. Kreiter*, *J. organomet. Chem.* **4**, 313 (1965).

9) *A. J. Ashe*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 1233 (1970).

10) *V. A. Mironov*, *E. V. Sobolev* und *A. N. Elizarova*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **146**, 1098 (1962), *C. A.* **58**, 6707b (1963).

11) *R. Köster*, *H.-J. Horstschäfer* und *P. Binger*, *Liebigs Ann. Chem.* **717**, 1 (1968).

12) Privatmitteil. *R. Köster*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.



Die Verbindungen $\text{Ät}_2\text{BCp}$ (**6**) und $\text{Ät}_2\text{B}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)$ (**7**) erhält man dagegen aus **2a** und **2b** bzw. **5** durch Verdrängung der Base X mit BF_3 :



	R	X		R
2a	C_5H_5	Pyridin	6	C_5H_5
b	C_5H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	7	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$
5	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$	Pyridin		

Versetzt man umgekehrt **6** mit Pyridin, so entsteht wieder **2a**.

Die Verbindungen **2a**, **2b**, **5**, **6** und **7** sind destillierbare Flüssigkeiten. Im Gegensatz zu den farblosen Substanzen **2b**, **6** und **7** fallen die Pyridin-Addukte **2a** und **5** als orangefarbene Destillate an, die sich beim Aufbewahren dunkel färben. Alle Verbindungen lassen sich bei -80° unzersetzt lagern, die Amin-Addukte **2a**, **2b** und **5** erleiden auch bei Raumtemperatur und selbst beim kurzfristigen Erhitzen auf 80° keine nennenswerte Veränderung. Die Amin-Addukte sind gegen Sauerstoff erwartungsgemäß weniger empfindlich als **6** und **7**. Alle Substanzen lösen sich gut in polaren und unpolaren aprotischen Solvenzien.

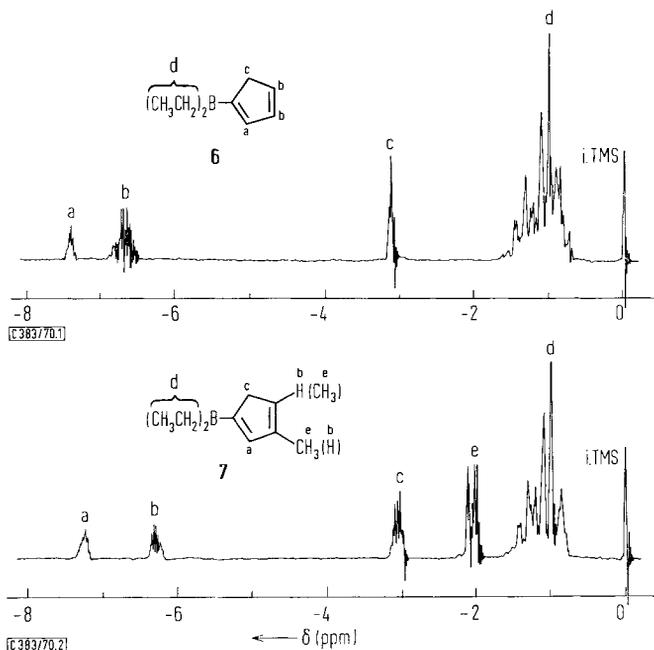
Das Massenspektrum von **6** enthält neben dem Molekülpeak (m/e 134) im wesentlichen noch die Massen der Fragmente ÄtBCp (105), HBCp (77), $\text{Ät}_2\text{B}$ (69) und CpH (66). Die Amin-Addukte **2a** und **2b** ergeben Massenspektren, die neben den Peaks von **6** die Peaks von Pyridin bzw. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ und einige Peaks von Fragmenten der Basen enthalten, während die Molekülpeaks der Addukte in Übereinstimmung mit Befunden bei analogen Addukten fehlen.

Die IR-Spektren aller Produkte enthalten Banden im Bereich 1500–1600 und oberhalb 3000/cm, die für das Ringgerüst bzw. für die CH-Bindungen des Cp-Rests charakteristisch sind.

Die ^{11}B -NMR-Signale der Amin-Addukte liegen bei δ -3.1 (**2b**) bzw. -2.4 ppm (**5**) und damit in einem Bereich, der für Borane mit vierfach koordiniertem Boratom typisch ist. Die Signale von **6** und **7** finden sich dagegen bei δ -71.4 bzw. -70.7 ppm, so daß es sich mit Sicherheit um Triorganylborane mit dreifach koordiniertem Boratom handelt.

^1H -NMR-Spektren und Konstitution der Cyclopentadienyldiäthylborane

Die Signale d entsprechen aufgrund ihrer Intensität und ihrer chemischen Verschiebung den Protonen der Äthylgruppen. Das Signal e von **7** ist der CH_3 -Gruppe am Fünfring zuzuordnen; im Methylcyclopentadien findet man dieses Signal bei δ -2.02 ppm. Der Vergleich der chemischen Verschiebung dieses Signals mit der in der Regel oberhalb -2 ppm liegenden Verschiebung solcher CH_3 -Gruppen, die an



Abbild. 1 (oben). ¹H-NMR-Spektrum von $\text{Ät}_2\text{BC}_5\text{H}_5$ (6),
Abbild. 2 (unten) von $\text{Ät}_2\text{BC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ (7), beide in CCl_4 gegen int. TMS

gesättigte C-Atome gebunden sind, weist darauf hin, daß sowohl in 7 als auch im Methylcyclopentadien die CH_3 -Gruppe an ein olefinisches C-Atom gebunden ist.

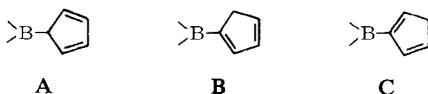
Tab. 1. NMR-Daten der Verbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BC}_5\text{H}_5$ (6) und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BC}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ (7) (δ -Werte in ppm)

	Fünfring					
	olefin. H		$-\text{CH}_2-$	C_2H_5	CH_3	
6	δ	a	b	c	d	
	I_r	1	2	2	10	
7	δ	a	b	c	d	e
	I_r	1	1	2	10	3

Die Zuordnung der Signale a, b und c erfolgt aufgrund der Möglichkeit einer eindeutigen Zuordnung der Ringprotonen von Cyclopentadien mit Methylcyclopentadien, wo sich je 2 Multipletts im Intensitätsverhältnis 2:1 bzw. 3:2 bei δ -6.42 und -2.90 ppm bzw. bei δ -6.15 und -2.85 ppm finden: Es kann sich nur um die Olefin- und die Methylenprotonen handeln, und die CH_3 -Gruppe von Methylcyclopentadien steht nicht in einem NMR-spektroskopisch nachweisbaren Maße in Allylstellung. Daraus und aus den beobachteten Intensitäten folgt in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung, daß die Signale c zu einer Methylengruppe gehören,

während die Signale a und b von olefinischen Protonen hervorgerufen werden. Dabei entspricht die chemische Verschiebung von b der olefinischen „Normallage“, verglichen mit Cyclopentadien und seinem Methylderivat. Aufgrund dieser Tatsache und aufgrund der ganzzahligen Intensitätsverhältnisse von a und b für **6** bzw. **7** muß geschlossen werden, daß es sich bei a und b nicht um Signale handelt, die 3 bzw. 2 olefinischen, in Kopplung zueinander stehenden Protonen gemeinsam angehören, sondern daß die Signale a jeweils einem Proton zugeordnet werden müssen, das sich in einer durch die Nachbarschaft des Elements Bor bedingten Sonderstellung befindet.

Für **6** folgt aus dem Vorliegen einer CH₂-Gruppe, daß eine Konstitution vom Typ **A** ausscheidet:



Zur Unterscheidung der Konstitution **B** und **C** muß der Einfluß des Boratoms auf die 3 olefinischen Protonen diskutiert werden. Sowohl bei den Phenyl- als auch bei den Pentafluorphenylboranen lehrt die Erfahrung, daß die chemische Verschiebung der H- bzw. der F-Kerne durch den diamagnetischen Anisotropieeffekt des B-Atoms stärker determiniert wird als durch seinen π -Bindungseffekt. So findet man im ¹H-NMR-Spektrum von Phenylchlorboran ein Multiplett der *ortho*-Protonen bei δ –8.11 ppm und ein gemeinsames Multiplett der *meta*- und *para*-Protonen bei δ –7.49 ppm, während im Falle eines Überwiegens des π -Bindungseffekts die *o*-den *p*-Protonen magnetisch verwandter sein sollten als die *m*-Protonen; die Richtigkeit der Signalzuordnung ergibt sich dabei aus den beiden im Intensitätsverhältnis 1:3 stehenden Multipletts der Vergleichssubstanz *o*-Tolyldichlorboran bei δ –7.82 und –7.08 ppm. Auch im Pentafluorphenylchlorboran zeigen die beiden *o*-F-Atome die kleinste chemische Verschiebung: Verglichen mit C₆F₆ als ext. Standard liegen die Signale der *o*-, *p*- und *m*-F-Atome in charakteristischer Kopplungsaufspaltung bei δ –37.0, –19.7 bzw. –4.3 ppm. Überträgt man die für die Arylborane gültigen Befunde auf die Cyclopentadienylborane, so folgt, daß das Signal a durch ein β -Proton und das Signal b durch zwei γ -Protonen hervorgerufen werden, wie es bei Konstitution **B**, nicht aber bei **C** möglich ist.

Da auch aus dem Spektrum von **7** die Anwesenheit einer Methylengruppe hervorgeht, scheidet hier eine Konstitution vom Typ **A** ebenfalls aus; aus demselben Grund scheidet auch alle jene Isomeren aus, bei denen die CH₃-Gruppe nicht in olefinischer Stellung steht. Nimmt man daher an, daß wie bei **6** und aus denselben Gründen die Konstitution **B** vorliegt, so sind hinsichtlich der Stellung der Methylgruppe 2 Isomere, nämlich das 3- und das 4-Methylderivat, denkbar. Möglicherweise liegt die 2-Methylverbindung deswegen nicht vor, weil bei der Bildung von **5** das Boran an einer von der Methylgruppe möglichst weit entfernten Stelle des C₅H₄CH₃-Anions angreift.

Eine Erhöhung der Meßtemperatur hat auf die ¹H-NMR-Spektren von **6** und **7** nur die Wirkung, daß sich die Signale der Dimeren zusehends bemerkbar machen, ein Vorgang, der oberhalb 70° schlagartig verläuft.

Die ¹H-NMR-Daten der Amin-Addukte **2a**, **2b** und **5** von **6** bzw. **7** sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. NMR-Daten der Verbindungen **2a**, **2b** und **5** (δ -Werte in ppm)

	Fünfring						
	olefin. H a	b	—CH ₂ — c	C ₂ H ₅ d	CH ₃ e	Base X f	
2a	δ	-6.43	-6.43	-2.90 und -2.66	-0.4 bis -0.9	—	-7.1 bis -8.7
	I_r	1	2	2	10	—	5
2b	δ	-6.27	-6.49	-2.86	-0.3 bis -1.1	—	-2.25
	I_r	1	2	2	10	—	9
5	δ	-5.98 und -5.78	-6.14	-2.58 und -2.48	-0.5 bis -0.9	-1.91 und -1.70	-7.2 bis -8.7
	I_r	1	1	2	10	3	5

Die angegebenen Signale sind mehr oder weniger verwickelte Multipletts mit Ausnahme von f in **2b**. Die Buchstaben a bis e haben die gleiche Bedeutung wie für **6** und **7**, f bezieht sich auf die Protonen der Base X. Die Argumente für die Zuordnung der Protonen sind den oben für **6** und **7** dargelegten analog. Die angegebenen Aufspaltungen einiger Signale können wir nicht deuten. Interessanterweise fallen die Signale a und b zusammen (bei **2a**) bzw. liegen nahe beieinander (im Falle von **2b** und **5**); offenbar nimmt das β -Proton nicht die Sonderstellung ein wie bei **6** und **7**. Dies steht in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei PhBCl_2 (s. o.) und $\text{PhBCl}_2 \cdot \text{Py}$: Die Phenylprotonensignale der letzteren Verbindung liefern mit einem 60 MHz-Gerät nur ein Signal, d. h. die *o*-Protonen haben keine Sonderstellung, wenn der Phenylrest an ein vierfach koordiniertes Boratom gebunden ist.

Mit Sicherheit läßt sich den Spektren der Amin-Addukte **2a**, **2b** und **5** entnehmen, daß die Konstitution **A** nicht zugrundeliegt. Da bei der Darstellung dieser Verbindungen von einem symmetrischen Cyclopentadienyl-Anion ausgegangen wurde, mußte der Angriff eines Borans am Cp-Anion zu einer 1,5-sigmatropen H-Verschiebung führen, wobei eine Cp-Konstitution wie bei **A** möglicherweise als Zwischenstufe auftritt. In Analogie zu den oben zugunsten der Konstitution **B** angenommenen Argumenten folgern wir, daß es sich um eine Protonverschiebung in die Nachbarposition handeln muß. Die NMR-Spektren der ungelösten Substanzen **2a**, **2b** und **5** zeigen bis ca. 100° keine Veränderungen der Konstitution des Cp-Restes an.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten σ -Cyclopentadienyl-Metallverbindungen liegen die Cyclopentadienyl-borane **6** und **7** und ihre Amin-Addukte nicht in einer Konstitution vor, bei der das Bor an das gesättigte C-Atom des Cp-Restes gebunden ist, und es wird im untersuchten Temperaturbereich keine Wanderung einer Borylgruppe im Sinne einer Valenztautomerie beobachtet. Damit verhält sich das Borylcyclopentadien strukturell wie das Methylcyclopentadien, und das Bor erweist sich in diesem Falle als dem Kohlenstoff mehr verwandt als den Elementen Aluminium und Silicium.

Dimerisierung der Cyclopentadienyldiäthylborane

Die Verbindung **6** dimerisiert in CCl_4 bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages bei 75° innerhalb einer Minute vollständig, während die Verbindung **7** bei Raumtemperatur erheblich langsamer zum Dimeren reagiert, wie sich ^1H -NMR-spektroskopisch zeigen läßt.

Die Dimerisierung von **6** und **7** wird von Lewis-Säuren wie AlCl_3 beschleunigt. Vermutlich ist das die Ursache für die Entstehung Dimerer bei allen Versuchen, X_2BCl direkt mit NaCp zu X_2BCp umzusetzen, da die Ausgangsverbindungen selbst als Lewis-Säuren die Dimerisierung der Produkte katalysieren, und zwar offenbar besser als die schwächer Lewis-sauren Produkte **6** und **7**.

Die Konstitution des Dimeren von **6** folgt aus seinem Massen- und seinem ^1H -NMR-Spektrum. Im Massenspektrum findet man den schwachen Molekülpeak mit einem auf 2 Boratome hinweisenden Isotopenmuster. Der weitaus intensivste Peak ist der von **6** selbst, der andeutet, wie sehr unter massenspektrometrischen Bedingungen die Umkehrung der Dimerisierung – also offenbar eine Retro-Diels-Alder-Reaktion – begünstigt ist. Ansonsten finden sich nur die Fragmente im Massenspektrum, die auch im Spektrum von **6** gefunden wurden.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Dimeren von **6** erscheinen die Signale je eines olefinischen Protons bei $\delta -6.35$ ppm (Multiplett) und -6.95 ppm (Dublett, $J = 3.3$ Hz). Die restlichen 28 Methin-, Methylene- und Äthylprotonen ergeben eine komplizierte Folge von Signalen zwischen $\delta -0.7$ und -3.7 ppm, die im Bereich der Äthylprotonen bei ca. -1.0 ppm besonders intensiv werden.

Zieht man für die Konstitution des Dimeren zunächst in Betracht, daß **6** bei seiner Dimerisierung aus der Konstitution **B** heraus reagiert, so müßten im NMR-Spektrum des Dimeren mehr als zwei olefinische Protonen gefunden werden, sofern man plausiblerweise andere als durch Diels-Alder-Addition entstandene Dimere ausschließt; also kann die Bildung nicht aus der für **6** oben wahrscheinlich gemachten Konstitution **B** heraus erfolgen. Möglicherweise liegen – in Analogie zu den Verhältnissen bei $(\text{CH}_3)_3\text{SiCp}^9$ – Gleichgewichte zwischen **B** im Überschuß und wenig **C** vor; Konstitution **A** scheidet auch hier aus, weil bei der Beteiligung von **A** als Diels-Alder-Komponente keine Addukte mit nur 2 olefinischen Protonen entstehen können. Ein derartiges Addukt kann dagegen sehr wohl aus **C** und **B** ($\rightarrow\text{D}$ bzw. D') oder auch aus **C** und **C** ($\rightarrow\text{E}$ bzw. E') entstehen, wobei angesichts der für **6** wahrscheinlicheren Konstitution **B** ein Reagieren zu **D** wahrscheinlicher ist. (Die Konstitutionen D' und E' des Dimeren von **6** sollen sich lediglich dadurch von **D** und **E** unterscheiden, daß das Bor-Atom im Dien-Fragment der Dimeren an das andere olefinische C-Atom gebunden ist.)



Diese konstitutionelle Deutung entspricht dem ^1H -NMR-Spektrum von Dicyclopentadien, wo man 2 olefinische Signale in einer je 2 Protonen entsprechenden Intensität bei $\delta -5.38$ und -5.87 ppm findet: Die chemische Verschiebung derartiger Signale beim Dimeren von **6** steht in Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Anisotropieeffekt der Boratome von **D** und **E**. Das Dublett bei $\delta -6.95$ ppm kann bei **D** bzw. **E** dem olefinischen Proton im Norbornen-Molekülteil zugeordnet werden,

da olefinische Protonen im Norbornen-System Resonanzsignale bei besonders tiefem Feld geben¹³⁾; der Dublett-Charakter entspricht der Kopplung durch das benachbarte Methinproton.

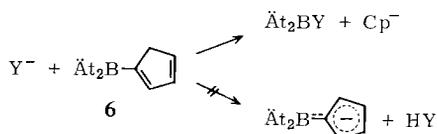
Das Dimere von **7** zeigt 3 olefinische Protonensignale bei $\delta -6.18$, -6.61 und -7.20 ppm sowie eine Folge komplizierter Signale zwischen $\delta -0.3$ und -3.2 ppm; die Zahl der olefinischen Protonen verhält sich zur Zahl der übrigen Protonen wie 1:16. Konstitutionsaussagen sind aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums kaum möglich.

Wie oben schon erwähnt, fällt das Umsetzungsprodukt von 2-Chlor-1.3.2-benzodioxaborol (**3**) mit NaCp in dimerer Form (**4**) an; im Massenspektrum findet sich neben dem 2 Boratome enthaltenden Molekülpeak (368) und einem Peak, der das Vorliegen eines um einen Cp-Rest ärmeren Ions anzeigt, als Hauptfragment der Peak des offenbar durch Retro-Diels-Alder-Reaktion gebildeten Monomeren (184), das auch in doppelt ionisierter Form wieder erscheint (92). Im NMR-Spektrum des Dimeren treten 2 Signalgruppen im Verhältnis 5:4 auf, die den olefinischen und den aromatischen Protonen (bei ca. $\delta -7.6$ ppm) bzw. den Methin- und den Methylenprotonen (im Bereich von $\delta -1.72$ bis -4.42 ppm) entsprechen. Aus dem Intensitätsverhältnis folgt das Vorliegen zweier olefinischer Protonen und damit eine Konstitution **D** oder **E** des Dimeren **4**.

Zusammenfassend läßt sich zur Diels-Alder-Cyclisierung der Cyclopentadienyldiäthylborane sagen, daß die Konstitution **B**, in der die Cyclopentadienylborane wohl überwiegend vorliegen, zur Cyclisierung nicht geeignet ist, daß vielmehr — wie übereinstimmend aus den NMR-Spektren der Dimeren folgt — zunächst eine Umlagerung von **B** in die Form **C** durch H-Wanderung eintreten muß, so daß **C** als Dien mit **B** als Dienophil reagieren kann; durch die Umlagerung werden sperrige Borylreste aus den Verknüpfungspositionen des Diens entfernt. Die relativ große Stabilität von **7** mag durch die Lage der Methylgruppe an Verknüpfungsstellen bedingt sein. Wir können nicht entscheiden, ob die beobachtete saure Katalyse die Umlagerung oder die Cycloaddition begünstigt.

Cyclopentadienyldiäthylboran als Überträger von Cp-Resten

Wir haben die Verbindung **6** mit starken Basen Y^- umgesetzt, um zu prüfen, ob sich der Borylrest oder ein Proton der Methylengruppe leichter aus dem Cyclopentadienylrest verdrängen läßt:



Mit *n*-Butyllithium als Base in *n*-Hexan isoliert man in fast quantitativer Ausbeute LiCp, während man die Abspaltung von *n*-Butan nicht beobachtet.

Mit Natriumtriäthylborat, Na[BHÄt₃], das als Hydrierungsmittel mit Cyclopentadien zu den Produkten NaCp, BÄt₃ und H₂ reagiert¹⁴⁾, entstehen aus **6** in

¹³⁾ H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 156, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1965.

¹⁴⁾ P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund und R. Köster, Liebigs Ann. Chem. **717**, 21 (1968).

Diäthyläther neben undefinierten Hydroborierungsprodukten als Hauptprodukte $B\ddot{A}t_3$ und $NaCp$, aber kein H_2 . Setzt man statt **6** das Pyridin-Addukt **2a** ein, so erhält man in Xylol einen analogen Umsatz, nur isoliert man $B\ddot{A}t_3 \cdot Py$ anstelle von $B\ddot{A}t_3$.

Es zeigt sich also, daß unter der Einwirkung von Basen die BC-Bindung am Cp-Rest leichter gespalten wird als eine der CH-Bindungen. Im Rahmen der BC-Spaltung muß eine H-Wanderung auftreten, so daß in Umkehrung der Bildung der Amin-Addukte von **6** wieder das symmetrische Cp-Anion entsteht.

Ähnlich wie der Cp-Rest aus **6** in die oben formulierten salzartigen Verbindungen mit symmetrischem Cp-Anion übertragen werden kann, läßt er sich aus **6** auch in π -Cp-Komplexe überführen. So beobachtet man bei der Umsetzung von **6** mit $FeCl_2$ in THF bei Raumtemperatur die langsame Entstehung von Ferrocen, während **2a** mit $FeCl_2$ spontan zu Ferrocen reagiert.

Da die Abspaltung von Protonen aus dem Cp-Rest von **6** mittels Basen nicht gelingt, versuchten wir noch auf reduktivem Wege zu einer solchen Protonablösung zu kommen, indem wir **6** in THF mit Natrium umsetzten. Es entstand jedoch kein Wasserstoff, sondern ein hellgelbes, kristallines 1 : 1-Addukt aus **6** und Na, aus dem durch protonenaktive Mittel spontan H_2 freigesetzt wird. Das Addukt gibt kein ESR-Signal.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit. Zu besonderem Dank sind wir Herrn Dr. R. Köster (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr) für wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die C-, H- und N-Analysen wurden mittels mikroanalytischer Verbrennung, die B-Analysen flammenphotometrisch und die Na-Analysen nach Hydrolyse der entsprechenden Verbindungen acidimetrisch ausgeführt; erwartungsgemäß lieferte die CH-Verbrennung bei den Triorganylboranen keine brauchbaren Werte. Die 1H -NMR-Spektren wurden in CCl_4 gegen internes TMS, die ^{11}B -NMR-Spektren gegen externes $BF_3 \cdot O\ddot{A}t_2$ mit einem Gerät JNM-C-60-HL von Jeol vermessen. Die Aufnahme der Massenspektren besorgte dankenswerterweise Herr Dr. D. Henneberg im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

Die Verbindungen Natriumcyclopentadienid¹⁴, Natrium-methylcyclopentadienid¹⁴, Natriumtriäthylborat¹⁴, Diäthylchlorboran¹⁵, Diäthylchlorboran-Pyridin (**1a**)¹¹, Diäthylchlorboran-Trimethylamin (**1b**)¹¹ und 2-Chlor-1.3.2-benzodioxaborol (**3**)¹⁶ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Methylcyclopentadien erhielten wir durch Cracken eines technischen Dimerengemisches.

Cyclopentadienyldiäthylboran-Pyridin (2a): Zu 32 g (0.38 Mol) *Natriumcyclopentadienid* ($NaCp$), das in 250 ccm Äther aufgeschlämmt war, wurden bei Raumtemp. unter magnetischem Rühren 64.57 g (0.35 Mol) **1a** getropft. Dann wurde 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung braunrot verfärbte, das ausgefallene $NaCl$ abgetrennt und das Filtrat eingengt. Bei $Sdp_{-0.001} 78^\circ$ ging **2a** als farblose, viskose Flüssigkeit über, die sich jedoch in der auf -78° gekühlten Vorlage orangerot färbte. Ausb. 59.5 g (0.27 Mol, 80%).

$C_{14}H_{20}BN$ (213.0) Ber. C 78.88 H 9.38 B 5.09 N 6.65
Gef. C 78.08 H 9.38 B 4.75 N 6.10

¹⁵ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. organomet. Chem. **11**, 404 (1968).

¹⁶ W. Gerrard, M. F. Lappert und B. A. Mountfield, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1529.

Cyclopentadienyldiäthylboran-Trimethylamin (2b): Analog **2a** erhielt man aus 20.3 g (0.22 Mol) *NaCp* in 200 ccm Äther und 35.5 g (0.22 Mol) **1b** 25.4 g (0.13 Mol, 60%) **2b** als farblose Flüssigkeit mit Sdp._{0.005} 45°.

C₁₂H₂₄BN (193.1) Ber. C 74.71 H 12.41 B 5.64 N 7.24
Gef. C 74.90 H 12.40 B 5.63 N 7.10

(*Methylcyclopentadienyl*)diäthylboran-Pyridin (**5**): Aus 25.4 g (0.30 Mol) *Natrium-methylcyclopentadienid* in 250 ccm Äther und 51 g (0.28 Mol) **1a** entstanden wie oben 52 g (0.23 Mol, 84%) **5** mit Sdp._{0.001} 100°.

C₁₅H₂₂BN (225.0) Ber. C 79.34 H 9.70 B 4.78 N 6.18
Gef. C 75.00 H 9.57 B 4.60 N 6.43

Cyclopentadienyldiäthylboran (6): Zu 13.91 g (0.06 Mol) **2a** in 100 ccm Äther wurden unter magnetischem Rühren bei 0° langsam 9.21 g (0.059 Mol) *BF₃·OÄt₂* in 50 ccm Äther getropft. Dabei entfärbte sich die braune Lösung, und es bildeten sich eine braungelbe, viskose Phase und darüber eine klare Äther-Phase. Nach beendeter Zugabe von *BF₃·OÄt₂* wurde auf -80° abgekühlt, wobei *BF₃·Py* in langen Nadeln auskristallisierte. Die Äther-Phase wurde mit einer Tauchfritte abgehebert und der Äther unter vermindertem Druck abgezogen. **6** ging bei Sdp._{0.05} 54° als farblose Flüssigkeit über. Ausb. 4.34 g (32 mMol, 45%).

C₉H₁₅B (134.0) Ber. C 80.70 H 11.20 B 8.10 Gef. C 72.56 H 10.83 B 7.85

Unter analogen Versuchsbedingungen erhielt man aus 10.1 g (52 mMol) **2b** in 100 ccm Äther und 7.24 g (51 mMol) *BF₃·OÄt₂* in 25 ccm Äther 2.9 g (22 mMol, 42.5%) **6**.

(*Methylcyclopentadienyl*)diäthylboran (**7**): Wie bei **6** erhielt man aus 18.9 g (83 mMol) **5** in 100 ccm Äther mit 11.5 g (81 mMol) *BF₃·OÄt₂* in 25 ccm Äther 4.9 g (33 mMol, 41%) **7** mit Sdp._{0.05} 60°.

C₁₀H₁₇B (148.0) Ber. C 81.13 H 12.52 B 7.35 Gef. C 74.80 H 10.89 B 7.28

Reaktion von 6 mit n-Butyllithium: 0.81 g (6.5 mMol) **6** wurden in 3 ccm n-Hexan mit der stöchiometrischen Menge *n-Butyllithium* in n-Hexan versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und der flüchtigen Reaktionsprodukte blieben 0.43 g (6 mMol, 92%) borfreies *Lithiumcyclopentadienid*, LiCp, als weißkristallines Pulver zurück, das zu seiner Identifizierung mit FeCl₂ in THF in Ferrocen übergeführt wurde.

Reaktion von 6 mit Natriumtriäthylborat: 0.82 g (6.6 mMol) **6** in 3 ccm Äther wurden bei Raumtemp. mit 0.80 g (6.6 mMol) *Natriumtriäthylborat* in 3 ccm Äther versetzt. Die Lösung wurde kurze Zeit unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen i. Vak. fielen 0.29 g (3.3 mMol, 50%) *Natriumcyclopentadienid*, NaCp, als farblose Kristalle aus, welche von der Lösung abgetrennt und durch IR-Vergleich identifiziert wurden. Die Lösung enthielt 0.30 g (3.1 mMol, 44.5%) *Triäthylboran*, das i. Vak. auf vorgelegtes *Trimethylamin* kondensiert wurde. Das dabei gebildete flüssige *BÄt₃·N(CH₃)₃* wurde durch ¹H-NMR-Spektren-Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert. Außerdem entstand ein nicht identifizierter borhaltiger Rückstand.

Reaktion von 2a mit Natriumtriäthylborat: 5.12 g (0.043 Mol) *Natriumtriäthylborat* in 30 ccm Xylol wurden mit 9.3 g (0.043 Mol) **2a** in 30 ccm Xylol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei die Reaktionslösung voluminöser wurde und *NaCp* ausfiel (1.5 g, 17 mMol, 40%), identifiziert durch IR-Vergleich. Aus der Lösung wurden 3.8 g *Triäthylboran-Pyridin* bei Sdp._{0.001} 91° gewonnen und durch ¹H-NMR-Vergleich identifiziert. Bei der Destillation hinterblieb ein nicht identifizierter borhaltiger Rückstand.

Reaktion von 6 mit Eisen(II)-chlorid: 1.07 g (8 mMol) **6** in 3 ccm THF wurden bei Raumtemp. unter starkem magnetischem Rühren langsam mit einem geringen Überschuß von

$FeCl_2$ in 3 ccm THF versetzt. Nach 24 Stdn. hatte sich die Lösung kräftig orangerot gefärbt. THF wurde i. Vak. abgetrieben und der Rückstand in CCl_4 aufgenommen. Die Lösung zeigte keine für die Substanz **6** charakteristischen 1H -NMR-Signale, dagegen fanden sich die Signale des *Dimeren von 6* und ein starkes, scharfes Resonanzsignal bei $\delta -4.08$ ppm, welches für Ferrocen charakteristisch ist. Nach Abtreiben von CCl_4 i. Vak. wurde der Rückstand mit heißem n-Hexan behandelt; aus der eingeengten Lösung fielen beim Abkühlen Kristalle von *Ferrocen*, Schmp. 173° , aus.

Reaktion von 2a mit Eisen(II)-chlorid: 3.07 g (14 mMol) **2a** in 10 ccm THF wurden bei Raumtemp. unter starkem magnetischem Rühren langsam mit 0.91 g (7 mMol) $FeCl_2$ in 5 ccm THF versetzt. Die Lösung färbte sich spontan orangerot. Nach 2 Stdn. wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und die zurückbleibende braune amorphe Substanz in CCl_4 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die für **2a** charakteristischen Signale fehlten; es zeigte sich dagegen bei $\delta -4.08$ ppm das Signal des *Ferrocens*. Eine aus Ferrocen und **1a** in CCl_4 bereitete 1:1-Mischung ergab das gleiche 1H -NMR-Spektrum.

Reaktion von 2-Chlor-1.3.2-benzodioxaborol (3) mit NaCp: Zu 13.0 g (0.12 Mol) $NaCp$, das in 100 ccm n-Pentan aufgeschlämmt war, wurden unter magnetischem Rühren bei Raumtemp. 19 g (0.12 Mol) **3** in 100 ccm n-Pentan getropft. Anschließend wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das quantitativ ausgefallene $NaCl$ wurde abgetrennt und die Lösung eingeengt. Bei einer Badtemp. von $160-180^\circ$ sublimierte i. Hochvak. das farblose, kristalline Dimere **4**, Schmp. 131° , Ausb. 15.67 g (0.042 Mol, 70%).

$(C_{11}H_9BO_2)_2$ (368.0) Ber. C 71.81 H 4.90 B 5.89 Gef. C 70.45 H 4.99 B 5.60

Reaktion von 6 mit Natrium: 2.80 g (0.021 Mol) **6** wurden mit einem 5fachen Überschuß an *Natrium* in 10 ccm THF kräftig bei Raumtemp. gerührt. Dabei traten starke Farbänderungen auf. Es wurde keine Wasserstoffentwicklung beobachtet. Nach 12stdg. Rühren hatten 0.48 g (0.021 Mol) *Natrium* reagiert. Das überschüss. *Natrium* wurde mit einer Pinzette aus der Lösung entfernt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und 2stdg. Behandeln des Rückstandes mit siedendem Benzol schieden sich beim Abkühlen des Lösungsmittels braune Öltröpfchen ab, die nach Abhebern des Benzols und Trocknen i. Hochvak. gelbe Kristalle, Schmp. 140° , bildeten. Ausb. 2.08 g (0.013 Mol, 62%) *1:1-Addukt* aus **6** und *Na*.

$C_9H_{15}BNa$ (157.0) Ber. C 68.87 H 9.55 B 6.94 Na 14.64
Gef. C 62.83 H 8.33 B 6.81 Na 13.64

Reaktion von 7 mit Natrium: Unter analogen Reaktionsbedingungen wie oben erhielt man aus 1.73 g (0.011 Mol) **7** und *Natrium* in 10 ccm THF in quantitat. Ausb. ein *1:1-Addukt* als hochviskose Flüssigkeit.

$C_{10}H_{17}BNa$ (171.0) Ber. C 70.25 H 9.95 B 6.34 Na 13.46
Gef. C 63.13 H 8.71 B 6.28 Na 12.61

[383/70]