

Derivate des Borabenzols, X¹⁾

Bildung von Borinato-Liganden aus einem 1-Bora-2,5-cyclohexadien-Derivat in Komplexen von Mangan, Rhenium und Eisen

Gerhard E. Herberich* und Erwin Bauer

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 11. Juni 1976

Borinato-Komplexe $\text{LMn}(\text{CO})_3$, $\text{LRe}(\text{CO})_3$ und FeL_2 (3–5), wo L der 4-Methyl-1-phenylborinato-Ligand ist, werden durch thermische Reaktion von 4,4-Dimethyl-1-phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien (1) mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und durch Thermolyse von Tricarbonyl(4,4-dimethyl-1-phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien)eisen (2) erhalten.

Borabenzene Derivatives, X¹⁾

Formation of Borinato Ligands from a 1-Bora-2,5-cyclohexadiene Derivative in Complexes of Manganese, Rhenium, and Iron

Borinato complexes $\text{LMn}(\text{CO})_3$, $\text{LRe}(\text{CO})_3$, and FeL_2 (3–5), where L is the 4-methyl-1-phenylborinato ligand, are obtained by thermal reaction of 4,4-dimethyl-1-phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadiene (1) with $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ and $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ and by thermolysis of tricarbonyl(4,4-dimethyl-1-phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien)iron (2).

Das ungesättigte Boracyclodien 4,4-Dimethyl-1-phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien (1) kann in Übergangsmetall-Komplexen als Pentahapto-Vierelektronen-Ligand fungieren und Komplexe wie den Tricarbonyleisen-Komplex 2 bilden²⁾. Dabei werden milde Reaktionsbedingungen – photochemische Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Diethylether bei Raumtemperatur – angewendet²⁾. Der gleiche Ligand bietet unter drastischen thermischen Bedingungen einen Zugang zu Borinato-Komplexen. So entsteht beim Erhitzen von 1 mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ das 4-Methyl-Derivat 3 des bekannten Tricarbonyl(1-phenylborinato)mangans^{3,4)} und mit $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ der analoge Rhenium-Komplex 4 als erstes komplexes Borabenzol-Derivat des Rheniums. Ferner zersetzt sich der Tricarbonyleisen-Komplex 2 bei Temperaturen oberhalb von 200°C unter Gasentwicklung und Abscheidung von metallischem Eisen zu Bis(4-methyl-1-phenylborinato)eisen (5), dem 4,4'-Dimethyl-Derivat des bekannten Bis(1-phenylborinato)eisens^{5,6)}.

¹⁾ IX. Mitteil.: G. E. Herberich und W. Koch, Chem. Ber. 110, 816 (1977).

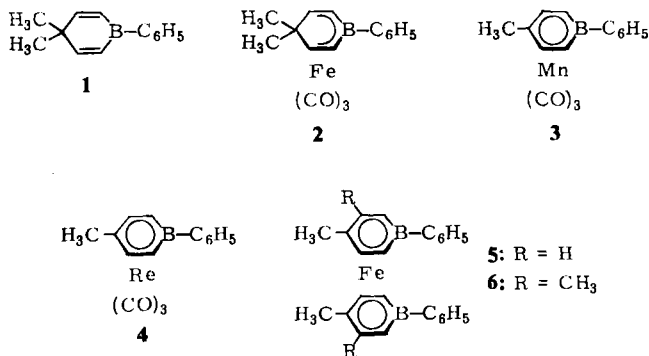
²⁾ G. E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber. 110, 760 (1977).

³⁾ G. E. Herberich und H. J. Becker, Angew. Chem. 85, 817 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 764 (1973).

⁴⁾ Röntgenstrukturbestimmung: G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber. 107, 3786 (1974).

⁵⁾ G. E. Herberich, H. J. Becker und G. Greiß, Chem. Ber. 107, 3780 (1974).

⁶⁾ A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann und J. Bastide, J. Am. Chem. Soc. 97, 6865 (1975).



Energetisch ist offenbar der Übergang vom nicht cyclisch konjugierten 1-Bora-2,5-cyclohexadien-Liganden zum cyclisch konjugierten Borinato-Liganden günstig. Diese Umwandlung wird überwiegend durch Abspaltung einer Methyl-Gruppe erreicht, über deren Schicksal nichts gesagt werden kann. Daneben treten höher methylierte Nebenprodukte auf, was besonders in der Eisen-Reihe ausgeprägt ist. Die Isolierung von Bis(3,4-dimethyl-1-phenylborinato)eisen (6) als eines der Nebenprodukte bei der Synthese von 5 zeigt, daß eine der beiden Methyl-Gruppen von 2 wohl intramolekular in die benachbarte C-3-Stellung wandert und nachfolgend ein H-Atom verlorenght. Eine derartige Umwandlung ist erstmals bei der thermischen Reaktion von Spiro[4,4]nona-2,4-dien mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gefunden worden, die zu Tetracarbonylbis(1,2,3,4-tetrahydroindenyl)diseisen führt ⁷⁾.

Tab.: ¹H-NMR- und ¹¹B-NMR-Daten^{a)}

	C ₆ H ₅	3- + 5-H	2- + 6-H	$J_{2,3}$ [Hz]	CH ₃	¹¹ B	
3	2.29 m (2H)	2.74 m (3H)	4.86 d (2H)	5.71 d (2H)	9.0	8.43 s (3H)	-22.7
4	2.44 m (2H)	2.80 m (3H)	4.73 d (2H)	5.38 d (2H)	9.5	8.45 s (3H)	-22.4
5	2.13 m (4H)	2.70 m (6H)	5.30 d (4H)	5.45 d (4H)	9.0	8.49 s (6H)	-15.5
6^{b)}	1.94 m (4H)	2.61 m (6H)	5.09 d (2H)	5.36 d (2H) 5.42 s (2H)	9.0	4-CH ₃ : 8.41 s (6H) 3-CH ₃ : 8.33 s (6H)	^{b)}

^{a)} τ -Werte, gemessen gegen internes TMS; Raumtemperatur, 100 MHz, in C₆D₆. - ¹¹B-NMR-Spektren: δ -Werte, gemessen gegen externes BF₃ · O(C₂H₅)₂ (positives Vorzeichen bei tieferem Feld); Raumtemperatur, in C₆D₆.

^{b)} Wie unter ^{a)}, jedoch ¹H-NMR-Spektrum bei 60 MHz; ¹¹B-NMR-Spektrum nicht gemessen.

Die Zusammensetzung der neuen Verbindungen 3–6 ist durch Elementaranalyse und Massenspektren gesichert. Die spektroskopischen Daten (Tab. und Exp. Teil) weisen die Komplexe 3, 5 und 6 als Methyl-Derivate bekannter Verbindungen aus und den Komplex 4 als Homologes von 3. Es liegt daher in allen Fällen eine Hexahapto-Ligand-Metall-Bindung vor, was hier nicht erneut begründet werden muß. Die 4-Stellung des Methyl-Substituenten, ohnehin zu erwarten, entnimmt man den sehr einfachen ¹H-NMR-Spektren (Tab.) von 3, 4 und 5. Beim Tetramethyl-Derivat 6 beobachtet man für die drei Protonen des Borabenzol-Rings ein AB-System und ein Singulett, was mit einer 2,4- ebenso wie mit

⁷⁾ B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1958, 646.

einer 3,4-Anordnung der Methyl-Gruppen vereinbar ist. Da in Borinato-Komplexen 2-H stets bei höherem Feld als 3-H erscheint, spricht die chemische Verschiebung des Singulettts für eine Zuordnung zu 2-H, mit anderen Worten für die 3,4-Anordnung der Methyl-Gruppen. Im übrigen ist **6** durch sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als eine stereochemisch einheitliche Verbindung ausgewiesen; ob dabei die *meso*- oder die *d,l*-Form vorliegt, bleibt freilich ungeklärt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luftausschluß mit Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. — Massenspektren: einfachfokussierendes Atlas-CH-5-Massenspektrometer. — IR-Spektren: Gitterspektrometer 621 der Fa. Perkin-Elmer.

1. *Tricarbonyl(4-methyl-1-phenylborinato)mangan (3)*: In einem kleinen Schlenkrohr werden 150 mg (0.38 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 150 mg (0.83 mmol) I^{21} auf 230°C erhitzt. In 1.5 h werden etwa 40 ml Gas entwickelt; die Gasentwicklung wird dann sehr langsam, und die Schmelze färbt sich merklich dunkler. Man bricht die Reaktion ab und arbeitet durch Chromatographie an Al_2O_3 (luftfrei, mit 4% Wasser desaktiviert; Säule $45\text{ cm} \times 12\text{ mm}$) auf. Die erste, gelbe Zone von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wird mit Pentan eluiert, die zweite, gelbe Zone von **3** mit Pentan/Benzol (4:1). Ausb. 163 mg (70%, bezogen auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$), aus Pentan blaßgelbe, praktisch luftbeständige Kristalle, Schmp. $73-75^\circ\text{C}$, ab 260°C Zers.

MS (70 eV): $m/e = 306$ (42%; M^+), 278 (5; — CO), 250 (52; — 2 CO), 222 (100; — 3 CO), 167 (23; $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{B}^+$), 165 (10; $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{B}^+$), 139 (13; $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{B}^+$), 113 (15; $\text{C}_8\text{H}_6\text{B}^+$), 89 (29; $\text{C}_6\text{H}_6\text{B}^+$), 63 (9; $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}^+$), 55 (35; Mn^+). — IR (n-Hexan): 2028 vs, 1962 vs, 1949 cm^{-1} vs; IR (KBr): 2018 vs, 1942 vs br, 1513 w, 1462 w, 1407 s, 1378 m, 1218 m, 1158 vw, 1089 vw, 1029 w, 958 m, 901 vw, 866 vw, 755 m, 695 m, 658 s, 643 m, 620 s, 536 w, 521 cm^{-1} m.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BMnO}_3$ (306.0) Ber. C 58.87 H 3.95 Gef. C 58.70 H 3.96

2. *Tricarbonyl(4-methyl-1-phenylborinato)rhenium (4)*: Wie unter 1. werden 650 mg (1.0 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und 200 mg (1.10 mmol) I^{21} auf 260°C erhitzt, wobei etwa 50 ml Gas entwickelt werden. Die chromatographische Aufarbeitung wie unter 1. liefert mit Pentan als Eluens eine erste, farblose Zone von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, mit Pentan/Benzol (4:1) eine zweite, farblose Zone, welche nach Abziehen des Eluens und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan durch Kühlen bis -80°C 310 mg (64%, bezogen auf **1**) **4** ergibt. Zur Analyse wird noch einmal aus CH_2Cl_2 /Pentan durch Kühlen bis -25°C umkristallisiert. Fast farblose, luftbeständige Kristalle. Schmp. 115.5°C .

MS (70 eV): $m/e = 438$ (100%; M^+), 410 (77; — CO), 382 (20; — 2 CO), 354 (91; — 3 CO), 219 (1.5; M^{2+}), 205 (1.4; M^{2+} — CO), 191 (0.8; M^{2+} — 2 CO), 187 (9; Re^+), 177 (7; $\text{ReC}_{12}\text{H}_{12}\text{B}^{2+}$), 167 (9; $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{B}^+$), 113 (9; $\text{C}_8\text{H}_6\text{B}^+$). — IR (n-Hexan): 2032 vs, 1961 vs, 1945 cm^{-1} vs; IR (KBr): 2021 vs, 1947 m, 1913 vs br, 1509 w, 1457 w, 1405 s, 1376 m, 1310 vw, 1218 m, 1090 w, 959 m, 855 m, 748 m, 695 s, 652 w, 642 m, 614 m, 583 m, 573 w, 535 w, 502 s, 488 cm^{-1} m.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BO}_3\text{Re}$ (437.3) Ber. C 41.20 H 2.77 Gef. C 41.36 H 2.91

3. *Bis(4-methyl-1-phenylborinato)eisen (5) und Bis(3,4-dimethyl-1-phenylborinato)eisen (6)*: In einem kleinen Schlenkrohr werden 322 mg (1.0 mmol) I^{21} erhitzt. Ab 220°C wird die Gasentwicklung lebhaft, ein Metallspiegel scheidet sich ab, und die anfangs tiefgelbe Schmelze wird rot. Man steigert die Temp. in 1–2 h auf 240°C und bricht die Umsetzung mit dem Ende der Gasentwicklung ab. Das Reaktionsgemisch wird zunächst in Benzol durch eine G3-Fritte filtriert und dann an Al_2O_3 (luftfrei, mit 7% Wasser desaktiviert; Säule $45\text{ cm} \times 1.2\text{ cm}$, wassergekühlt)

mit Pentan chromatographiert. Unverbrauchtes **2** wird als gelbe Zone Z1 schnell eluiert. Dann entwickeln sich langsam vier Zonen Z2–Z5 mit insgesamt 185 mg Material – eine gelbe Zone Z2 und drei rotbraune Zonen Z3–Z5. Man kann dem Eluens 0,3% Benzol zusetzen, wenn der Abstand zwischen Z3 und Z4 wenigstens 3 cm beträgt, und weitere 10% nach Elution von Z4.

Nach den Massenspektren handelt es sich bei den Zonen Z3–Z5 um verschieden stark methylierte Bis(1-phenylborinato)eisen-Derivate, und zwar bei Z3 um eine Tetramethylverbindung mit einem erheblichen Anteil an Pentamethyl- und wenig Hexamethyl-Derivaten, bei Z4 um die Tetramethylverbindung **6** (30 mg, 14% Rohausb.) mit wenig Trimethyl- und Pentamethyl-Derivaten, schließlich bei Z5 um die Dimethylverbindung **5** (105 mg, 54% Rohausb.) mit wenig Trimethyl-Derivat und Spuren von **6**.

a) Das rohe **5** wird zur Analyse noch zweimal aus CH_2Cl_2 /Pentan durch Kühlen bis -80°C auskristallisiert. Hellorangerote, glimmerartig glitzernde, luftbeständige Kristalle. Schmp. 172°C , bis über 330°C keine Zers. – MS (70 eV): $m/e = 390$ (100%; M^+), 311 (6; $-\text{H}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 223 (4; $\text{FeC}_{12}\text{H}_{12}\text{B}^+$), 220 (7; ?, nicht eindeutig), 195 (6; M^{2+}), 89 (8; $\text{C}_6\text{H}_6\text{B}^+$), 56 (7; Fe^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Fe}$ (389.9) Ber. C 73.92 H 6.20 Gef. C 73.81 H 6.15

b) Das rohe **6** wird zur Analyse noch zweimal aus CH_2Cl_2 /Pentan durch Kühlen bis -80°C auskristallisiert. Braunstichig rote, luftbeständige Kristalle. Schmp. 133°C . – MS (70 eV): $m/e = 418$ (100%; M^+), 209 (19; M^{2+}), 56 (76; Fe^+), 51 (54; $\text{C}_3\text{H}_4\text{B}^+$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Fe}$ (418.0) Ber. C 74.71 H 6.75 Gef. C 74.65 H 6.77

[267/76]