

(η -1,5-Cyclooctadien)(1 – 4- η -1-phenyl-1-borato-1,3-cycloheptadien)rhodium – ein Komplex mit einem neuartigen B-C-Liganden

Gerhard E. Herberich*, Joachim Hengesbach† und Ulrich Kölle

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

Eingegangen am 24. Juni 1976

Der Titelkomplex **6**, welcher das erste Beispiel des neuartigen 1 – 4- η -1-Borato-1,3-butadien-Strukturtyps darstellt, wird durch Umsetzung von 1-Phenyl-4,5-dihydro-1*H*-borepin mit $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ und $[\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ erhalten. Die Konstitution dieses 16-Elektronen-Komplexes und das Vorliegen einer Bor-Rhodium-Bindung wird mit spektroskopischen Methoden bewiesen.

(η -1,5-Cyclooctadiene)(1 – 4- η -1-phenyl-1-borato-1,3-cycloheptadiene)rhodium – a Complex with a Novel B-C Ligand

The title complex **6** which represents the first example of the novel 1 – 4- η -1-borato-1,3-butadiene type structure is obtained by reaction of 1-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-borepin with $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ and $[\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$. The constitution of this 16-electron complex and the presence of a rhodium-boron bond is proved by spectroscopic methods.

I. Präparative Ergebnisse

Sheehan berichtet in seiner Dissertation¹⁾, daß 1-Phenyl-4,5-dihydro-1*H*-borepin^{1,2)} (**1**) zum 1-Phenyl-1-borato-1,3,6-cycloheptatrien-Anion (**2**) deprotoniert werden kann. Dieses Anion ist ein 6π -Elektronen-System und kann als eines der drei denkbaren Homoborinatonen (Homoborabenzol-Anionen) angesehen werden. Beim Versuch, **2** als Liganden in einen Komplex einzubauen, haben wir in Anlehnung an die Synthesen der bekannten (1,5-Cyclooctadien)rhodium-Komplexe **3**³⁾ und **4**⁴⁾ die Darstellung des Analogons **5** versucht. Dazu wurde das Dihydroborepin **1** nach dem von Bates ausgearbeiteten Metallierungsverfahren behandelt⁵⁾ und anschließend mit $[\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ ³⁾ versetzt. Tatsächlich entstand dabei jedoch in glatter Reaktion mit etwa 60% Ausbeute der 16-Elektronen-Komplex **6**, welcher zwei H-Atome mehr als das erwartete Produkt **5** besitzt.

Dieses Ergebnis legt nahe, daß nicht der erwartete Reaktionsweg beschritten worden ist. Vielmehr dürfte zunächst über eine *tert*-Butylrhodium-Verbindung durch Eliminierung von Isobutylen ein Rhodiumhydrid entstanden sein, das dann durch Einschlebung von **1**

¹⁾ D. Sheehan, Ph. D. Thesis, Yale Univ. 1964; Diss. Abstr. **25**, 4417 (1965).

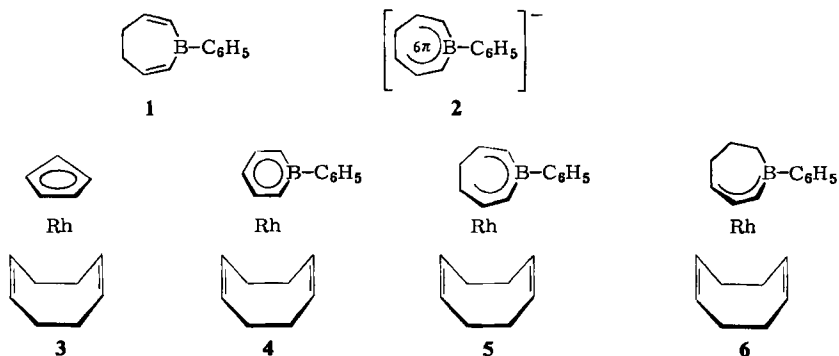
²⁾ A. J. Leusink, W. Drenth, J. G. Noltes und G. J. M. van der Kerk, Tetrahedron Lett. **1967**, 1263.

³⁾ J. Chatt und L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. **1957**, 4735.

⁴⁾ G. E. Herberich und H. J. Becker, Angew. Chem. **87**, 196 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 184 (1975); G. E. Herberich, H. J. Becker, K. Carsten, C. Engelke und W. Koch, Chem. Ber. **109**, 2382 (1976).

⁵⁾ R. B. Bates, D. W. Gosselink und J. A. Kaczynski, Tetrahedron Lett. **1967**, 199.

und nachfolgende Isomerisierungsschritte in **6** übergeführt worden sein dürfte, wie man es von der Synthese von Sandwich-Komplexen des Rhodiums nach der Isopropyl-Grignard-Methode kennt⁶⁾. Damit übereinstimmend wird **6** ebensogut erhalten, wenn man $[\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cl})_2]_2$ vorlegt, bei -60 bis -80°C zuerst $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$, darauf **1** zuzügelt und dann auf Raumtemperatur kommen läßt.



Bei analogen Umsetzungen mit $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ ⁷⁾ und dem Norbornadien-Komplex $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl})_2]$ ⁸⁾ konnten keine stabilen Produkte erhalten werden, die **6** entsprachen hätten.

II. Spektren und Konstitution

Die Zusammensetzung des neuartigen Komplexes **6** ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert. Im Massenspektrum dominiert wie auch bei **3**⁹⁾ und **4**⁴⁾ die Abspaltung eines C_8H_{12} -Fragments. Die weitere Konstitutionsermittlung stützt sich im wesentlichen auf das ¹H-NMR-Spektrum (Tab.), das jedoch trotz der Spektrometerfrequenz von 270 MHz und umfangreicher Doppelresonanzexperimente nicht voll entschlüsselt werden konnte, weil in **6** sämtliche 21 nichtaromatischen Protonen chemisch nichtäquivalent sind.

Die Zuordnung des Spektrums geht davon aus, daß die dem B-Atom unmittelbar benachbarten Protonen 1, 8 und 9 einfachere Kopplungsmuster haben müssen als die übrigen Ringprotonen. Doppelresonanzexperimente führen dann einmal vom Dublett D über C und G zu den Signalen L und M einer CH_2 -Gruppe, so daß ein 1-Boratobutadien-Strukturelement nachgewiesen ist. Dazu passen auch die chemischen Verschiebungen, da die inneren Protonen 1 und 2 des Heterodiensystems bei wesentlich tieferem Feld erscheinen als das terminale Proton 3. Dieser Effekt ist bei echten Diensystemen ausgeprägter und sehr gut belegt¹⁰⁾. Diese Betrachtung impliziert bereits das Vorliegen einer B-Rh-Bindung. Zum anderen sind auch das Proton zum Doppeldublett P, welches aufgrund seiner hohen chemischen Verschiebung nur ebenfalls zum Borring-Liganden

⁶⁾ J. Müller, H.-O. Stühler und W. Goll, Chem. Ber. **108**, 1074 (1975).

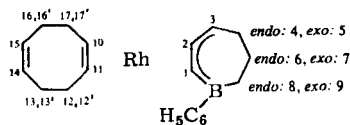
⁷⁾ R. Cramer, Inorg. Chem. **1**, 722 (1962).

⁸⁾ E. W. Abel, M. A. Bennett und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1959**, 3178.

⁹⁾ R. B. King, J. Organomet. Chem. **14**, P19 (1968); Appl. Spectrosc. **23**, 148 (1969).

¹⁰⁾ M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, Adv. Organomet. Chem. **3**, 91 (1965).

gehören kann¹¹⁾, und das damit durch eine geminale Kopplung verbundene Proton zum Signal K dem B-Atom benachbart. Doppelresonanzexperimente führen dann von den Signalen P und K über N und O wieder zu L und M. Beide Teilergebnisse zusammen ergeben für den Borring-Liganden die 1-Phenyl-1-borato-1,3-butadien-Konstitution.

Tab.: ¹H-NMR-Spektrum von 6^{a)}

Signal	τ -Werte ^{b)} Kopplungs- muster	relat. Int.	Zuord- nung ^{c)}	Signal	τ -Werte ^{b)} Kopplungs- muster	relat. Int.	Zuord- nung ^{c)}	
A	2.21 dd	2	<i>o, o</i>	I	7.41 m	2	13, 13'	
B	2.67 m	3	<i>m, m, p</i>	K	7.68 dm	1	8	
C	4.13 dd	1	2	L	7.97 m	2	4 ^{d)} , 12	
D	4.51 d	1	1	M	8.22 m	6	5 ^{d)} , 12', 16, 16', 17, 17'	
E	5.63 m	2	} 10, 14, 15	N	8.61 dt	1	6	
F	5.74 dd	1		O	9.20 qd	1	7	
G	5.98 dt	1		3	P	10.72 dd	1	9
H	6.35 dt	1		11				

Kopplungskonstanten (in Hz)

1-Borato-1,3-cycloheptadien-Teil: $^3J_{1,2} = 9.5$, $^3J_{2,3} = 8.0$; $^3J_{3,4}$, $^3J_{3,5}$, $^2J_{4,5}$: Kopplung beobachtet, Kopplungskonstanten nicht meßbar; $^2J_{8,9} = 18.9$, $^3J_{6,8} = 9.7$, $^3J_{7,9} = 11.5$, $^2J_{6,7} = 11.5$, $^3J_{6,9} \approx ^3J_{7,8} \approx 0$, $^3J_{5,7} = 5.2$, $^3J_{5,6} \approx 0$; $^3J_{4,6}$, $^3J_{4,7}$: Kopplung beobachtet, Kopplungskonstanten nicht meßbar.

1,5-Cyclooctadien-Teil: $^3J_{10,11} = ^3J_{14,15} = 7.5$; $^3J_{11,12} = 7.0$, $^2J_{13,13'} = 16.0$; übrige Kopplungen teilweise beobachtet.

^{a)} Bruker WH 270-PFT-Spektrometer.

^{b)} Geeicht an CDCl₃.

^{c)} Siehe Bezifferung im Formelbild.

^{d)} Zuordnung von *endo*- und *exo*-Orientierung unsicher.

Die verbleibenden Signale gehören zum C₈H₁₂-Liganden. Die Lage der Multiplets E, F und H ($\tau = 5.63 - 6.35$) ist charakteristisch für die olefinischen Protonen des η-1,5-Cyclooctadien-Liganden¹¹⁾. Ebenso stimmt der Verschiebungsbereich der Signale I, L und M ($\tau = 7.4 - 8.2$) mit den für Methylenprotonen dieses Liganden beobachteten Werten überein. Schließlich zeigen die Doppelresonanzexperimente, daß die olefinischen Protonen durch jeweils zwei Methylengruppen getrennt sind, so daß also die unveränderte 1,5-Cyclooctadien-Konstitution vorliegen muß.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum findet man das Signal von 6 bei $\delta = +35.0$ ppm (bezogen auf externes BF₃·O(C₂H₅)₂), während beispielsweise bei 1 $\delta = +54.6$ ppm¹²⁾, bei LFe(CO)₃ mit L = 1 $\delta = +27.3$ ppm¹²⁾ und bei 4 $\delta = +20.9$ ppm⁴⁾ beobachtet wird. Wenn man berücksichtigt, daß allgemein die ¹¹B-Resonanzen von Übergangsmetall-

¹¹⁾ Vgl. ¹H-NMR-Daten des 1,5-C₈H₁₂-Liganden in 3 (CDCl₃): $\tau = 6.1$ m (4H), 8.0 m (8H), J. Lewis und A. W. Parkins, J. Chem. Soc. A 1967, 1150; in 4 (CDCl₃): $\tau = 6.09$ m (4H), 8.05 m (8H), Lit. ⁴⁾.

¹²⁾ G. E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber. 110. 760 (1977).

Komplexen nicht cyclisch konjugierter B-C-Liganden¹³⁾ bei tieferem Feld zu liegen scheinen als die von Übergangsmetall-Komplexen der cyclisch konjugierten Borinato-Liganden¹⁴⁾, darf der vergleichsweise hohe δ -Wert von 6 noch immer als Beleg für eine B-Rh-Bindung angesehen werden.

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. $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ wurde von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, gekauft.

(η -1,5-Cyclooctadien)(1-4- η -1-phenyl-1-borato-1,3-cycloheptadien)rhodium (6): Man gibt in einem auf -78°C gekühlten 50-ml-Schlenkrohr zu 0.35 ml ($\approx 0.35\text{ g} \approx 2.1\text{ mmol}$) 1-Phenyl-4,5-dihydro-1H-borepin^{1,2,12)} (1) in 5 ml Tetrahydrofuran und 9 ml Pentan unter Rühren 1.25 ml (2.1–2.2 mmol) $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ -Lösung in Pentan/Hexan-Gemisch von -78°C . Nach kurzem Aufwärmen auf 0°C bilden sich eine gelbliche, klare obere Phase (hauptsächlich Pentan) und eine schmutziggelbe, viskose untere Phase etwa im Verhältnis 10:1. Dann gibt man – wieder bei -78°C – 505 mg (1.02 mmol) $[\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ ³⁾ zu, wobei sich sofort eine rote Suspension bildet. Man läßt die Temp. in 1–2 h auf -60°C steigen und hält dann noch 1 h bei Raumtemperatur. Die tiefbraunrote Lösung wird durch eine Fritte mit einer Schicht von 1 cm Silica-Gel filtriert. Man zieht das Solvens i. Vak. ab, nimmt mit wenig Benzol auf, versetzt mit 5 ml Silica-Gel und zieht das Benzol unter Schütteln i. Vak. ab. Das staubfeine Adsorbat wird auf eine Fritte aufgebracht, die bereits mit 3–4 cm (10 ml) Silica-Gel bedeckt ist. Vorsichtige Elution mit 0.5 l Pentan liefert ein hellgelbes Eluat, welches nach Abziehen des Solvens 465 mg (60%) gelbe Kristalle von 6 ergibt, welche aus Pentan oder Pentan/ CH_2Cl_2 (2:1) umkristallisiert werden können. In fester Form wenig luftempfindlich, in Lösung luftempfindlich und merklich wasserempfindlich; gut löslich in Benzol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , mäßig löslich in Pentan. Schmp. $116\text{--}117^\circ\text{C}$ (Zers.); ab 105°C Dunkelfärbung; bei 10^{-3} Torr/ 70°C unter erheblichen Verlusten durch Zers. sublimierbar. – Variante: Man gibt wie oben zu $[\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ in Tetrahydrofuran/Pentan die $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ -Lösung, läßt 10–15 min bei -78°C reagieren und fügt dann 1 zu. Weitere Verarbeitung wie oben liefert wieder 6 als Produkt, wobei jedoch die Ausb. geringer zu sein scheint.

MS (70 eV, ab 10% $I_{\text{rel.}}$): $m/e = 380$ (71%; M^+), 351 (19; $-\text{C}_2\text{H}_5$), 272 (20; $-\text{C}_8\text{H}_{12}$), 270 (100; $-\text{C}_8\text{H}_{12}$, $-\text{H}_2$), 192 (20; $-\text{C}_8\text{H}_{12}$, $-\text{H}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_6 = \text{RhC}_6\text{H}_6\text{B}^+$); $m^* = 324.3$ ($380 \rightarrow 351 + \text{C}_2\text{H}_5$). – ¹¹B-NMR (CH_2Cl_2): $\delta = +35.0$ ppm gegen externes $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{BRh}$ (380.1) Ber. C 63.19 H 6.90 Gef. C 63.38 H 6.92

¹³⁾ Vergleichsmaterial in Lit.¹²⁾ und unveröffentlichte Untersuchungen.

¹⁴⁾ Vergleichsmaterial in Lit.⁴⁾ und dort zitierte Literatur.