

Chem. Ber. 118, 401 – 402 (1985)

Synthese eines Tricarbonyl(η^5 -2,3-dihydro-1*H*-1,3-diborolyl)-cobalt-Komplexes¹⁾

Manfred Bochmann, Klaus Geilich und Walter Siebert*

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

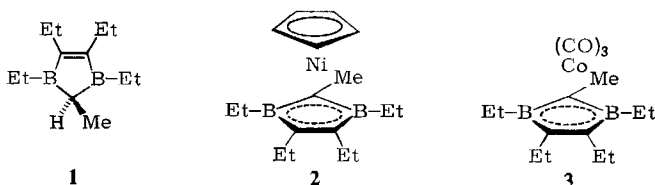
Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 19. März 1984

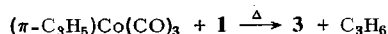
Synthesis of a Tricarbonyl(η^5 -2,3-dihydro-1*H*-1,3-diborolyl)cobalt Complex¹⁾

Reactions of 1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1*H*-1,3-diborole (**1**) with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{HCo}(\text{CO})_4$, and $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ result in the formation of the tricarbonyl(η^5 -2,3-dihydro-1*H*-1,3-diborolyl)cobalt **3** in 6, 16, and 61% yield, respectively. The heterocycle of the yellow, air-sensitive **3** acts as a 3e-donor ligand.

Die Substitution eines Cyclopentadienyl-Liganden im Nickelocen durch das 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborol-Derivat **1** führt zum 18e-Sandwich (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -2,3-dihydro-1*H*-1,3-diborolyl)nickel (**2**). Analoge Komplexe sind auch mit Palladium und Platin bekannt³⁾. Wir berichten hier über die erste Tricarbonyl(η^5 -2,3-dihydro-1*H*-1,3-diborolyl)cobalt-Verbindung **3**, in der **1'** (\triangleq **1** – H) als 3e-Ligand mit dem 15e-Fragment $(\text{CO})_3\text{Co}$ die 18e-Konfiguration bildet.



Mehrtägige Umsetzung von **1** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Toluol bei 20°C ergibt **3** in geringer Ausbeute, da freigesetztes CO mit **1** reagiert¹⁾ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ teilweise zerfällt. Günstiger (16%) erhält man **3** aus $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und **1** (bei 0°C, 15 h)⁴⁾. Bei den Umsetzungen bildet sich der Cluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ ⁵⁾ als Nebenprodukt. Da der 2,3-Dihydro-1*H*-1,3-diborolyl-Ligand **1'** infolge der Borylgruppen bessere Akzeptoreigenschaften als der 3e-Allyl-Ligand besitzt, können aus η^3 -Allylnickel-Komplexen und **1** entsprechende Dihydrodiborolylnickel-Komplexe dargestellt werden⁶⁾. Die Übertragung dieser Reaktion auf Allyltricarbonylcobalt führt in siedendem Hexan zum gelben, luftempfindlichen Komplex **3**, der durch Destillation bei 50°C/0.1 Torr in 61% Ausbeute isoliert wird.



Aus den ¹H- und ¹¹B-NMR-Daten geht die Konstitution der Verbindung **3** hervor. Die Ethylgruppen an den C-Atomen von **1'** bilden ein ABX₃-Spinsystem und zeigen damit monofaciale

Koordination (Verlust der horizontalen Spiegelebene) des Heterocyclus an. Für die *B*-Ethylgruppen wird bei 60 MHz ein breites Signal gefunden, das im 300-MHz-Spektrum in ein ABC₃-Multiplett auflösbar ist. Die Methylgruppe an C-2 liefert ein scharfes Singulett, was die Eliminierung des Ringwasserstoffatoms in **1** durch die Komplexbildung beweist. Im ¹¹B-NMR-Spektrum erscheint bei δ = 30.8 ein Signal, dessen Hochfeldverschiebung gegenüber **1** (δ = 70.0) in der Größenordnung der Nickelkomplexe 2 liegt. Der Komplex **3** zeigt im IR-Spektrum (Hexanlösung) zwei scharfe ν_{CO}-Banden (A₁: 2080, E: 2030 cm⁻¹). Im Massenspektrum treten neben dem Molekülpeak die Hauptfragmente {M - CO}⁺, {M - 2 CO}⁺ und {M - 3 CO}⁺ auf.

Im Vergleich zu **2** ist die Reaktivität des Komplexes **3** hinsichtlich einer Aufstockung zu Tripel-decker-Komplexen abgeschwächt. Der elektronische Einfluß des zu (C₅H₅)Ni isolobalen (CO)₃Co-Fragmentes auf eine bifaciale Komplexbildung⁷⁾ von **1**^{*} sowie katalytische Eigenschaften⁸⁾ von **3** werden z. Z. untersucht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG* für Unterstützung.

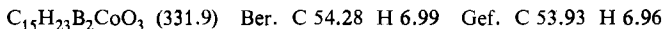
Experimenteller Teil

Tricarbonyl(η⁵-1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,3-diborolyl)cobalt (3)

a) 0.55 g (1.6 mmol) Co₂(CO)₈ und 0.60 g (3.16 mmol) **1**⁹⁾ werden in 5 ml Toluol 3 d bei 20 °C unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird chromatographiert (Silicagel, Hexan) und **3** (60 mg, 0.18 mmol, 6%) als gelbes Öl isoliert. Als 2. Fraktion wird sehr wenig rotes Produkt und danach Co₄(CO)₁₂ erhalten.

b) Bei 0 °C werden 0.40 g (2.1 mmol) **1** tropfenweise zu 0.70 g (4.0 mmol) HCo(CO)₄ gegeben und 15 h gerührt, wobei sich auch Co₂(CO)₈ und Co₄(CO)₁₂ bilden. Co₂(CO)₈ wird bei 20 °C/0.1 Torr absublimiert und **3** (0.11 g, 0.33 mmol, 16%) wie bei a) isoliert.

c) 0.43 g (2.35 mmol) (η³-C₃H₅)Co(CO)₃¹⁰⁾ und 0.44 g (2.34 mmol) **1** werden in 20 ml Hexan 4 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei a). Die erste Fraktion (gelb-braun) wird destilliert und **3** (0.42 g, 1.44 mmol, 61%) bei 50 °C/0.1 Torr isoliert. - ¹H-NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ = 1.05 (t; 6H), 1.25 (t; 6H), 1.3 (m; 4H), 1.45 (s; 3H), 1.8 (m; 2H), 1.9 (m; 2H). - MS (70 eV): *m/e* = 332 (M⁺, 2%), 304 ({M - CO}⁺, 22), 276 ({M - 2 CO}⁺, 50), 248 ({M - 3 CO}⁺, 54), 28 (CO⁺, 100).



- 1) 14. Mitteil. über Diborylethylen-Verbindungen als Liganden in Metallkomplexen; 13. Mitteil.: W. Siebert, U. Ender, W. Herter und K. Stumpf, Z. Naturforsch., Teil B, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 2) W. Siebert, J. Edwin, M. Bochmann, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1410 (1978).
- 3) H. Wadepohl und W. Siebert, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 50 (1984).
- 4) M. Bochmann, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1977.
- 5) F. Ungváry und L. Markó, Inorg. Chim. Acta **4**, 324 (1970).
- 6) Th. Kuhlmann und W. Siebert, Z. Naturforsch., Teil B, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 7) K. Geilich, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Heidelberg.
- 8) H. Bönemann, Privatmitteilung.
- 9) P. Binger, Angew. Chem. **80**, 288 (1968).
- 10) H. Alper, H. Des Abbayes und D. Des Roches, J. Organomet. Chem. **121**, C 31 (1976); R. F. Heck und D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1097 (1961).

[97/84]