

Notiz/Note

Carbonylisen-Komplexe eines 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulven-Derivates

Gregor Brodt und Walter Siebert*

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

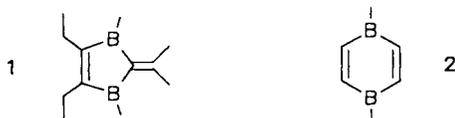
Eingegangen am 4. November 1988

Keywords: Carbonyliron complexes / 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene derivatives

Carbonyliron Complexes of a 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvene Derivative

Reaction of 4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3,6,6-tetramethyl-1,3-diborapentafulvene (**1**) with tricarbonylbis(*cis*-cyclooctene)iron yields the tricarbonyliron complex $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mathbf{1})$ and the heptacarbonyldiiron complex $(\text{CO})_7\text{Fe}(\mathbf{1})\text{Fe}(\text{CO})_4$. The constitution of the compounds is derived from spectroscopic data (^1H , ^{11}B , ^{13}C NMR, IR, MS).

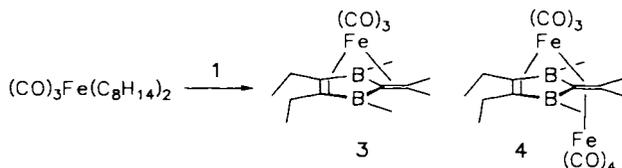
4,5-Diethyl-1,3-dihydro-1,3,6,6-tetramethyl-1,3-diborapentafulven (**1**)¹⁾ wirkt wie das isomere 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-System **2**²⁾ in Metallkomplexen als Vierelektronendonator³⁾. Dabei liefern die endo- und die exocyclischen Doppelbindungen jeweils zwei Elektronen; die Boryl-Gruppen bewirken durch ihre guten Akzeptoreigenschaften eine starke Metall-Ligand-Bindung.



Wir berichten hier über die Darstellung von Carbonylisen-Komplexen des 1,3-Dihydro-1,3-diborapentafulvens **1** durch Umsetzung mit Tricarbonylbis(*cis*-cycloocten)eisen, das sich als $(\text{CO})_3\text{Fe}$ -Fragmentlieferant bestens bewährt hat^{4,5)}.

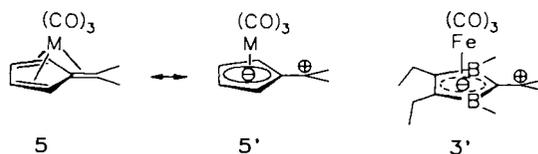
Ergebnisse und Diskussion

1 reagiert in einer Lösung von Petrolether (40–60°C)/*cis*-Cycloocten mit Tricarbonylbis(*cis*-cycloocten)eisen ab –10°C zu dem Einkernkomplex **3** und dem Zweikernkomplex **4**, die durch Säulenchromatographie und anschließende Destillation bzw. Sublimation in 80- bzw. 52proz. Ausbeute isoliert werden.



Im ^1H -NMR-Spektrum von **3** und **4** ergeben die *C*-Ethyl-Gruppen jeweils ein ABX_3 -Multiplett und signalisieren damit den Verlust der horizontalen Spiegelebene durch die Komplexbildung (Tab. 1). Die *B*-Methyl-Gruppen zeigen in **3** eine geringe und in **4** (bifaciale Komplexierung) eine starke Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = -0.25$ bzw. -1.38). Die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien sind auch im ^{11}B -NMR-Spektrum durch die Resonanz $\delta = 29.5$ für **3** und $\delta = 4.8$ für **4** erkennbar. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liefern **3** und **4** ähnliche Signallagen; eine Ausnahme bildet die chemische Verschiebung des exocyclischen C-6 (**3**: $\delta = 230.5$; **4**: $\delta = 80.5$)

(Tab. 2). Die große Tieffeldverschiebung für **3** deutet auf eine stark verringerte Elektronendichte am exocyclischen C-6 hin, was auch bei Tricarbonyl(pentafulven)metall-Komplexen **5** (Metall = Cr, Mo) beobachtet wird⁶⁾. Die Grenzstruktur **5'** erklärt diesen Befund.

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten^{a)} von **1**, **3** und **4**

1	3	4	Zuordnung
2.34 (q, 4)	2.21 (m, 4)	2.39 (m, 2) 2.09 (m, 2)	CH_2CH_3
1.99 (s, 6)	1.57 (s, 6)	2.18 (s, 6)	$=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
1.08 (s, 6)	0.83 (s, 6)	-0.24 (s, 6)	BCH_3
0.98 (t, 6)	1.26 (t, 6)	1.24 (t, 6)	CH_2CH_3

^{a)} 200 MHz, C_6D_6 , 300 K.Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten^{a)} von **1**, **3** und **4**

1	3	4	Zuordnung
	214.3	209.9/209.6	CO
167 (br.)	119 (br.)	n. b. ^{b)}	C-4, -5
154.6	230.5	80.5	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$
152 (br.)	n. b. ^{b)}	n. b. ^{b)}	B_2C
26.4	34.0	32.0	$=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
22.2	22.2	24.4	CH_2CH_3
14.7	16.5	15.3	CH_2CH_3
7 (br.)	-2 (br.)	2 (br.)	BCH_3

^{a)} 50.3 MHz, C_6D_6 , 300 K. – ^{b)} Nicht beobachtet.

Wir diskutieren für **3** die analoge Mesomerie **3'**. Damit ist sowohl die starke Entschirmung von C-6 als auch die erhöhte Elektronendichte im komplexierten Heterocyclen erklärbar. Die chemische Verschiebung für das exocyclische C-Atom in **4** ist ähnlich wie in Tetracarbonyl(olefin)eisen-Komplexen⁷⁾. In Massenspektren tritt für **3** und **4** sukzessive Abspaltung von CO auf. **3** zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 328$ mit einer relativen Intensität von 22.3%, während für **4** $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$ als höchster beobachtbarer Peak mit einer relativen Intensität von 20.5% erscheint. Im IR-Spektrum zeigen beide Substanzen zwei CO-Absorptionen für den Tricarbonylisen-Teil (lokale C_{3v} -Symmetrie); in **4** treten vier weitere Banden im Carbonyl-Bereich auf, die mit denen anderer Tetracarbonyl(olefin)eisen-Komplexe⁷⁾ vergleichbar sind.

Aus den spektroskopischen Daten folgern wir eine „slipped“ Tripeldecke-Anordnung. Durch Anlagerung eines $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments an den 18-VE-Komplex **3** entsteht intermediär der paramagnetische 32-VE-Tripeldecke ($3\text{Fe}(\text{CO})_3$), der sich nicht durch Eliminierung von CO zum diamagnetischen 30-VE-Zweikernkomplex, sondern durch Aufnahme von CO zu einem 34-VE-Komplex⁸⁾ stabilisiert. Die π -Elektronen der exocyclischen Doppelbindung und die Bor-Atome sind in die Bindung zu beiden Carbonylisen-Fragmenten involviert.

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

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Argon durchgeführt. Die Solventien wurden nach gängigen Methoden absolutiert und von Sauerstoff befreit. — NMR-Spektren: Bruker AC 200, Jeol FX 90. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G. — Massenspektren: MAT CH7, VG Micromass 7070 H.

Tricarbonyl(η^5 -4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3,6,6-tetramethyl-1,3-diborapentafulven)eisen (**3**): Zu 380 mg (1.06 mmol) $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ ⁴⁾, gelöst in 25 ml Petrolether (40–60°C) und 5 ml *cis*-Cycloocten, werden bei –20°C 200 mg (1.06 mmol) **1** gegeben. Nach langsamem Erwärmen auf 20°C wird noch 1 h gerührt. **3** wird nach Säulen-chromatographie [$\text{SiO}_2/20^\circ\text{C}/15 \times 2 \text{ cm}/\text{Petrolether}$ (40–60°C)] und durch Kurzweg-Destillation bei $65^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr als gelbbraunes Öl erhalten; Ausb. 280 mg (80%). — IR (C_6D_6): $\tilde{\nu} = 2030.5 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1966.5 (s). — MS (EI) m/z (%) = 328 (22.3) [M^+], 300 (17.9) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 272 (69.7), [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 244 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 188 (17.9) [1^+]. — CH-Analyse wegen extremer Luftempfindlichkeit nicht reproduzierbar.

*Tricarbonyl*eisen(μ, η^5, η^4 -4,5-diethyl-1,3-dihydro-1,3,6,6-tetramethyl-1,3-diborapentafulven)tetracarbonylisen (**4**): 450 mg (1.25

mmol) $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$ und 100 mg (0.53 mmol) **1** werden bei –20°C in 60 ml Petrolether (40–60°C) und 5 ml *cis*-Cycloocten gelöst. Das Kühlbad wird entfernt und die Mischung 1 h bei 20°C gerührt. Nach Chromatographie an SiO_2 erhält man den tiefvioletten Zweikernkomplex **4**, der bei $70^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimiert; Ausb. 100 mg (52%), Schmp. 76°C (Zers.). — IR (C_6D_6): $\tilde{\nu} = 2075.5 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2037.5 (s), 1999 (s), 1996 (s), 1985.5 (m), 1973.5 (m). — MS (EI): m/z (%) = 440 (20.5) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 412 (66.7) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 384 (11.8) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 356 (100) [$\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_3$], 328 (25.1) [$\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_4$], 300 (66.7) [$\text{M}^+ - \text{Fe}(\text{CO})_3 - 2\text{CO}$], 169 (31.8) [$\text{HFe}(\text{CO})_4^+$].

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ (495.7) Ber. $\dot{\text{C}}$ 46.07 H 4.47
Gef. C 45.89 H 4.75

CAS-Registry-Nummern

1: 112375-18-5 / 3: 118799-64-7 / 4: 118799-65-8 / $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2$: 88657-71-0

- ¹⁾ V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **100**, (1988) 272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 299.
²⁾ ^{2a)} P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4585. — ^{2b)} G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, S. 399 f, Pergamon Press, Oxford 1982.
³⁾ V. Schäfer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 401.
⁴⁾ H. Fleckner, F. W. Grevels, D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2027.
⁵⁾ W. Siebert, D. Büchner, H. Pritzkow, H. Wadepohl, F.-W. Grevels, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1511.
⁶⁾ B. Lubke, F. Edelman, U. Behrens, *Chem. Ber.* **116** (1973) 11.
⁷⁾ ^{7a)} F.-W. Grevels, E. Koerner v. Gustdorf, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1821. — ^{7b)} M. Cossandry, M. v. Bühren, H. J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 1.
⁸⁾ J. W. Lauher, W. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3219.

[304/88]