

Notiz / Note

Zur Addition von Alkyldichlorboranen an Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dihydridowolfram

Holger Braunschweig* und Trixie Wagner

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-52056 Aachen, Germany

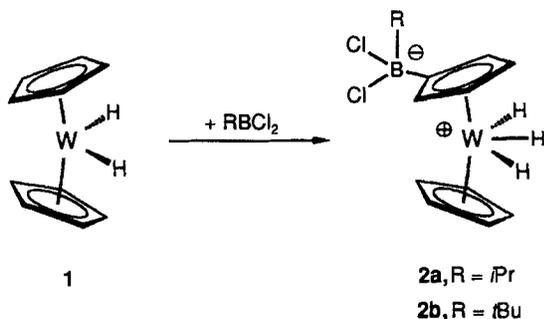
Eingegangen am 24. November 1993

Key Words: Tungsten, bis(η^5 -cyclopentadienyl)dihydrido- / Boranes, alkylchloro**On the Addition of Alkyldichloroboranes to Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dihydridotungsten**

Reaction of basic $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$ (**1**) with the Lewis acids $i\text{PrBCl}_2$ and $t\text{BuBCl}_2$ does not lead to adducts of the type $[\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot (\text{RBCl}_2)]$ [$\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}$]. The zwitterions $[\text{CpWH}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BRCl}_2)]$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \mathbf{2a}$; $t\text{Bu}, \mathbf{2b}$) having an exocyclic boron

substituent were isolated instead in 60% yield. The molecular structure of **2b** crystallizing in the space group $P2_1/n$ is proved by X-ray structure determination.

Vierfach koordinierte Verbindungen des Bors mit einer direkten Bor-Übergangsmetall-Bindung sollten prinzipiell durch Umsetzung Lewis-saurer Halogenborane mit basischen Übergangsmetallkomplexen zugänglich sein. Frühere Untersuchungen auf diesem Gebiet beschreiben die Addukte $[\text{Cp}_2\text{MoH}_2 \cdot \text{BF}_3]$, $[\text{Cp}_2\text{WH}_2 \cdot \text{BF}_3]$ und $[\text{Cp}_2\text{ReH} \cdot \text{BF}_3]$, eine hinreichende NMR-spektroskopische und strukturelle Charakterisierung steht jedoch noch aus^[1]. Bei dem Versuch, Bis(η^5 -cyclopentadienyl)dihydridowolfram (**1**) mit Alkyldichlorboranen umzusetzen, um zu neuen Verbindungen dieser Art zu gelangen und deren Struktur aufzuklären, fanden wir jedoch überraschenderweise einen neuen Reaktionstyp.



Die Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{WH}_2]$ (**1**) mit $i\text{PrBCl}_2$ oder $t\text{BuBCl}_2$ liefert keine Produkte vom Typ eines Säure-Base-Adduktes, sondern die zwitterionischen Verbindungen **2a, b**, bei denen das neutrale Boran ein Cyclopentadienyl-gebundenes Wasserstoffatom substituiert, während ein Proton an das basische Wolframzentrum addiert wird. Die Verbindungen können in Form farbloser Kristalle mit ca. 60% isoliert werden. Die NMR-spektroskopischen Befunde entsprechen den Erwartungen. So zeigen die ^1H -NMR-Spektren die typische Aufspaltung zu zwei Pseudotripletts für das AA'BB'-Spinsystem des substituierten Cyclopentadienyl-Rings, wie es beispielsweise auch für ein Ferrocenylboran^[2] beschrieben ist, während der unsubstituierte Ring nur eine scharfe Resonanz liefert. Die Konstitution von **2b** im Kristall ergibt sich aus der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1).

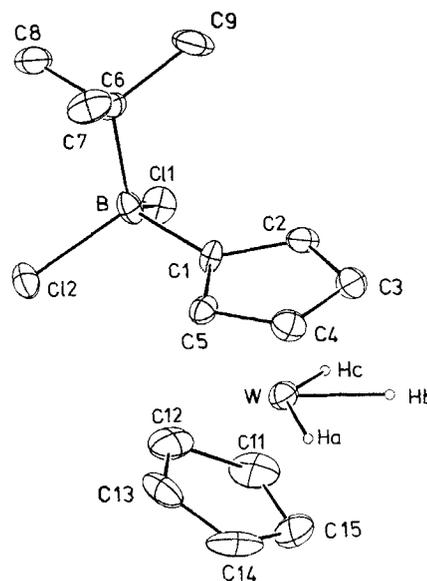


Abb. 1. Molekülstruktur von **2b** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°], Standardabweichungen in Klammern (L ist der Lotpunkt vom Wolframatom auf die durch die Kohlenstoffatome des jeweiligen Cyclopentadienyl-Rings festgelegte Ausgleichsebene): W–Ha 1.56, W–Hb 1.58, W–Hc 1.51, B–C1 1.62(1), B–C6 1.60(1), W–L₁ 1.97, W–L₂ 1.95; Ha–W–Hb 66.6(2), Ha–W–Hc 141.0(3), Hb–W–Hc 76.0(2), C1–B–C6 112.6(8)

Die Geometrie des Cyclopentadienyl-Liganden und seine Koordination an das Zentralatom werden durch den Boran-Substituenten nur geringfügig gestört, wie der Vergleich mit dem unsubstituierten Liganden zeigt. So beträgt der mittlere Abstand von der durch die jeweils fünf Ringkohlenstoffatome festgelegten Ausgleichsebene zum zentralen Wolframatom 1.97 Å für den substituierten und 1.95 Å für den unsubstituierten Liganden. Ein solcher Befund ist auch von dem zweikernigen Halbsandwichkomplex $[\text{NEt}_4][(\text{Ph}_3\text{B})\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe}_2\text{Cp}(\text{CO})_4]$ bekannt, der ebenfalls einen Bo-

ran-substituierten und einen unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden im selben Molekül aufweist^[3]. Bei **2d** schließen die beiden Ausgleichsebenen einen Winkel von 32° ein, und das Boratom befindet sich 0.28 Å oberhalb der durch die Atome C1 bis C5 festgelegten Ausgleichsebene, was einer Auslenkung um 10° entspricht.

In unserem Fall entstehen die Verbindungen **2a**, **b** spontan bei der Zugabe des entsprechenden Alkyldichlorborans zu [Cp₂WH₂], und auch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen bei -78°C geben keinen Hinweis auf ein Intermediat mit direkter Bor-Metall-Wechselwirkung. Für den Fall der Bildung von [(C₅H₄R)₂WH₂] [R = Si(SiMe₃)₃] aus [Cp₂WCl₂] und LiR ist jedoch belegt, daß eine Silylwanderung von Wolfram zum Cyclopentadienyl-Ring stattfindet^[4]. Ebenso wird für den weiter oben bereits erwähnten Komplex [NEt₄][(Ph₃B)C₅H₄Fe₂Cp(CO)₄] eine Wanderung des Triphenylborans vom Metall zum Cyclopentadienyl-Liganden beschrieben, ohne daß jedoch die Zwischenstufe [NEt₄][Ph₃BFe(CO)₂Cp] isoliert werden kann, für die aufgrund spektroskopischer Befunde eine Bor-Eisen-Wechselwirkung angenommen wird^[3].

Experimenteller Teil

NMR: Varian Unity 500 (¹H, 499.843 MHz; ¹¹B, 164.364 MHz; ¹³C, 125.697 MHz), in CDCl₃; Standards TMS (intern), BF₃ · OEt₂ (extern). – IR: Perkin-Elmer FT-IR 1720. – [Cp₂WH₂] (**1**), *i*PrBCl₂ und *t*BuBCl₂ wurden nach bekannten Methoden hergestellt und kamen frisch sublimiert oder destilliert zum Einsatz. WCl₆ und BCl₃ sind handelsübliche Produkte, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[dichlor(cyclopentadienyl)isopropylborato- κ^5 -C]trihydridowolfram (**2a**): Zu 0.49 g (1.55 mmol) **1**^[5] in 50 ml Toluol werden bei Raumtemp. 0.19 g (1.55 mmol) *i*PrBCl₂^[6] gegeben, und es wird 5 min gerührt. Nach 1 d bei -40°C erhält man 0.43 g (61%) **2a** als farblosen, kristallinen Feststoff, Schmp. 142°C (Zers.). – ¹H-NMR: δ = -6.76 (d, ²J_{HH} = 7.1, ¹J_{WH} = 46.0 Hz, 2H, WH₂ lateral), -6.61 (t, ²J_{HH} = 7.1, ¹J_{WH} = 65.0 Hz, 1H, WH zentral), 0.75–0.96 (m, 7H, *i*Pr), 5.08 (m, 2H, C₅H₄BCl₂*i*Pr), 5.46 (m, 2H, C₅H₄BCl₂*i*Pr), 5.57 (s, 5H, C₅H₅). – ¹¹B-NMR: δ = 8.3. – ¹³C-NMR: δ = 19.80 (C2 *Bi*Pr), 81.78 und 88.32 (C₅H₄BCl₂*i*Pr), 84.78 (C₅H₅). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3095 cm⁻¹ (m), 1947 (w, WH) 1432 (s), 1007 (m), 826 (s) u.a. – C₁₃H₁₉BCl₂W (440.9): ber. C 35.42, H 4.34; gef. C 36.21, H 4.95.

[*tert*-Butyldichlor(cyclopentadienyl)borato- κ^5 -C](η^5 -cyclopentadienyl)trihydridowolfram (**2b**): 0.76 g (2.40 mmol) **1** in 80 ml Toluol werden bei Raumtemp. mit 0.33 g (2.40 mmol) *t*BuBCl₂^[7] versetzt und 5 min gerührt. Nach 1 d bei -40°C erhält man aus der Lösung 0.62 g (57%) **2b** als farblosen, kristallinen Feststoff. Schmp.

140°C (Zers.). – ¹H-NMR: δ = -6.78 (d, ²J_{HH} = 6.9, ¹J_{WH} = 45.8 Hz, 2H, WH₂ lateral), -6.68 (t, ²J_{HH} = 6.9, ¹J_{WH} = 65.8 Hz, 1H, WH zentral), 0.73 (s, 9H, *t*Bu), 5.09 (m, 2H, C₅H₄BCl₂*t*Bu), 5.43 (m, 2H, C₅H₄BCl₂*t*Bu), 5.53 (s, 5H, C₅H₅). – ¹¹B-NMR: δ = 7.5. – ¹³C-NMR: δ = 41.59 (C2 *Bi*Bu), 95.37 und 102.44 (C₅H₄BCl₂*t*Bu), 98.72 (C₅H₅). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3107 cm⁻¹ (m), 2931 (m), 1952 (w, WH), 1423 (s), 1008 (m), 829 (s) u.a. – C₁₄H₂₁BCl₂W (454.9): ber. C 36.97, H 4.65; gef. C 37.69, H 4.73. – Röntgenstrukturanalyse: Kristallgröße 0.30 × 0.30 × 0.20 mm³. Meßtemperatur -15°C. Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4. Mo(K α)-Strahlung. Zelldimension a = 7.498(4), b = 22.38(1), c = 10.890(4) Å, β = 99.33(4)°, V = 1803(3) Å³, D_{ber} = 1.820 g cm⁻³, μ = 68.36 cm⁻¹, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit Z = 4. 3500 gemessene Reflexe (3.0 < Θ < 25.0°) davon 2146 mit I > 3 $\sigma(I)$. Strukturlösung und Verfeinerung mit 1967 unabhängigen Reflexen [I > 3 $\sigma(I)$] für 193 Parameter^[8]. Empirische Absorptionskorrektur, keine Extinktionskorrektur (psi-scans, maximale Transmission 92.43%, minimale Transmission 64.73%). R = 0.038, R_w = 0.039 [w = 1/ $\sigma^2(F_o)$], GOF = 1.168. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden bei der Verfeinerung mitgeführt (d_{C-H} = 0.98 Å, B_H = 1.3 B_C). Die W-ständigen Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden und wurden unter Freigabe der Temperaturfaktoren in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Restelektronendichte 1.334 e⁻/Å³ 0.85 Å von W entfernt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400473, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[1] M. P. Johnson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 301–304.

[2] W. Ruf, M. Fueller, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C45–C47.

[3] J. M. Burlitch, J. H. Burk, M. E. Leonowicz, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1702–1709.

[4] U. Schubert, A. Schenkel, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 939–941.

[5] M. Dub, *Organometallic Compounds*, 2. Aufl., Bd. 1, Springer Verlag Berlin, **1966**.

[6] R. Köster, M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *719*, 169–186.

[7] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5182–5184.

[8] B. A. Frenz, The Enraf-Nonius CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination in *Computing in Crystallography* (Eds.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), **1978**, Delft University, *SDP-PLUS*, Version 1.1 (1984) and *VAXSDP*, Version 2.2 (1985).

[379/93]