

CHROM-, MOLYBDÄN-, WOLFRAM- UND MANGAN-KOMPLEXE VON 1-PHENYL-4,5-DIHYDROBOPIN

U. KOELLE*, W.-D.H. BEIERSDORF und G.E. HERBERICH

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1,
 D-51 Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. Dezember 1977)

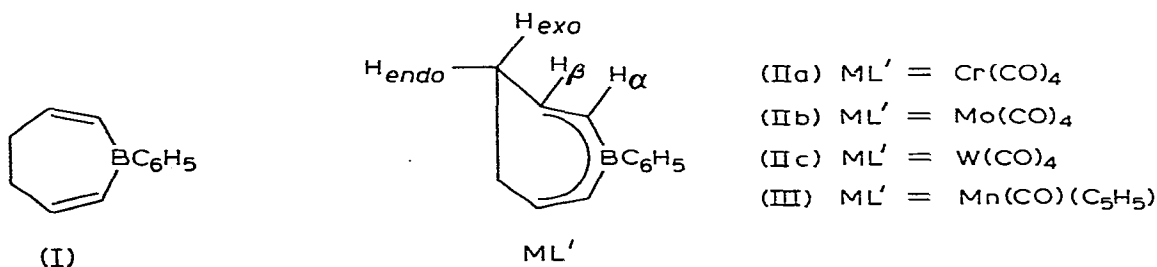
Summary

1-Phenyl-4,5-dihydrobopin (I) reacts with suitably substituted carbonyls of Cr, Mo, and W to yield stable complexes $LM(CO)_4$ with $L = I$ and $M = Cr, Mo, W$. Irradiation of $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ in the presence of I produces labile $(C_5H_5)MnL(CO)$. Large upfield ^{11}B NMR shifts in these complexes with respect to I indicate that the boron atom participates in the metal–ligand bonding.

Zusammenfassung

1-Phenyl-4,5-dihydrobopin (I) reagiert mit geeignet substituierten Carbonylen vor Cr, Mo und W zu stabilen Komplexen $LM(CO)_4$ mit $L = I$ und $M = Cr, Mo, W$. Bestrahlung von $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ in Gegenwart von I liefert das labile $(C_5H_5)MnL(CO)$. Beträchtliche Hochfeldverschiebungen der ^{11}B -KMR-Signale dieser Komplexe im Vergleich zu I zeigen, dass das Bor-Atom an der Metall–Ligand-Bindung beteiligt ist.

Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen der achten Nebengruppe des Periodensystems, von denen eine unübersehbare Vielfalt von Olefin-Komplexen existiert, ist die Zahl derartiger Verbindungen der Chromgruppe beschränkt [1]. Ihre Darstellung erfolgt entweder durch Photolyse der Metallhexacarbonyle in Gegenwart des Olefins [2–5] oder durch Substitution schwach gebundener Donator-



liganden wie Acetonitril [6], Dimethoxyethan u.a. [7,8] durch das Olefin. Hierbei zeigte sich, dass isolierbare Komplexe nur mit elektronenarmen [5] oder mit chelatisierenden [6] Olefinen gebildet werden. Im Rahmen unserer Arbeiten über das Komplexbildungsvermögen von 1-Phenyl-4,5-dihydroborepin (I) [9–11] berichten wir nun über Metallcarbonyl-Derivate dieses Liganden mit den Elementen der Chromgruppe (IIa–IIc) und dem Mangan (III) als Zentralatom.

Ergebnisse

Darstellung von IIa–IIc

Die Umsetzung von Trisacetonitriltricarbonylwolfram [6] mit I im Molverhältnis 4/3 in Toluol bei 90–100°C (Verfahren A) liefert nach chromatographischer Aufarbeitung das spektroskopisch und analytisch reine Wolframtetracarbonyl-Derivat IIc (Tab. 1). Die Bildung von Tricarbonyltoluolwolfram wurde dabei nicht beobachtet. Auf dieselbe Weise entsteht der Molybdän-Komplex IIb in Octan als Lösungsmittel. IIa konnte nach Verfahren A jedoch nicht erhalten werden.

Das gewünschte Chromtetracarbonyl-Derivat IIa lässt sich dagegen aus *cis*-Tetracarbonylbis(pyridin)chrom [12] und I erhalten, wenn zur Abspaltung des Pyridins eine Lewis-Säure, hier $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, zugesetzt wird (Verfahren B). Die Reaktion erfolgt in Dichlormethan bereits bei 0°C. Auch IIb entsteht nach dieser Variante in befriedigender Ausbeute, während die Darstellung von IIc über den entsprechenden Pyridin-Komplex nur noch mit deutlich mässigerem Ergebnis möglich ist. Offenbar ist im *cis*-Tetracarbonylbis(pyridin)wolfram der basische Ligand auch in Gegenwart von Lewis-Säuren nur noch schwer abzuspalten.

Die Komplexe IIa–IIc (Tab. 1) sind gelbe bis orangegelbe, kristalline, in festem Zustand wenig luft- und wasserempfindliche Substanzen. In halogenfreien organischen Lösungsmitteln und in Dichlormethan sind sie unzersetzt löslich. Während sich die Tetracarbonyl(1,5-cyclooctadien)metall-Komplexe von Cr, Mo und W bereits unterhalb ihrer Schmelzpunkte zersetzen [13], tritt bei den Dihydroborepin-Derivaten IIa–IIc Zersetzung erst bei 140–180°C ein.

TABELLE 1

DATEN ZUR CHARAKTERISIERUNG VON IIa–IIc

Verbindung	Ausb. (%) nach Verfahren		Schmp. (°C)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		$\nu(\text{CO})$ in Hexan (cm^{-1})
	A	B		C	H	
IIa	—	37	71	57.68 (57.87)	4.03 (3.94)	2038s ^a , 1983m, 1970s, 1938s
IIb	25	56	94–95	50.84 (51.10)	3.31 (3.48)	2054s, 1988, 1983 (sh), 1938s
IIc	27	15	105	41.54 (41.42)	2.76 (2.82)	2056s, 1986s, 1981m, 1932s

^as = stark, m = mittel, sh = Schulter.

Spektren und Konstitution von IIa–IIc

Die PMR-Spektren von IIa–IIc (Tab. 2) bestehen aus einem AB-Quartett für die olefinischen Protonen, das gegenüber dem freien Liganden I um 2–3 ppm nach höherem Feld verschoben ist, dem Multiplett der aliphatischen Protonen und dem gegenüber I wenig veränderten Muster der an das Bor-Atom gebundenen Phenyl-Gruppe. Die Zuordnung der olefinischen Protonen zu den Positionen α und β ergibt sich in einfacher Weise aus der Tatsache, dass die beiden Linien von H_β durch schwache Kopplung mit der benachbarten Methylen-Gruppe verbreitert sind, während die Signale von H_α scharf erscheinen. Die Hochfeldverschiebung von H_β ist hier jedoch weniger ausgeprägt als im bereits bekannten Tricarbonyl-eisen-Komplex von I [9], so dass H_β sowohl in den Komplexen wie auch im freien Liganden bei tieferem Feld als H_α erscheint. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen H_{exo} und H_{endo} nimmt von IIa zu IIc hin ab und bei IIc sind die aliphatischen Protonen auch bei 270 MHz isochron. Gleichsinnig wie die 1H -Resonanzen erfahren auch die ^{13}C -Signale der olefinischen C-Atome und das ^{11}B -Signal bei der Komplexbildung von I eine Verschiebung zu höherem Feld (Tab. 2). Die Hochfeldverschiebung der ^{11}B -Resonanz kann so verstanden werden, dass das p_z -Orbital des B-Atoms durch Rückbindung vom Metall Elektronendichte erhält; sie nimmt von IIa zu IIc zu, was mit der grösseren Stabilität der Wolfram-Verbindung konform geht. Insgesamt liegen die gemessenen Werte in etwa der gleichen Grössenordnung, die für andere Komplexe mit η^5 -Divinylboran-Gruppierungen gefunden worden ist [9]. Näher zu vergleichen sind der schon erwähnte Tricarbonyleisen-Komplex von I ($\delta +27.3$ ppm gegen externes $BF_3 \cdot OEt_2$) und der Komplex $[(CH_3)_2Si(CH=CH)_2BC_6H_5]Fe(CO)_3$ ($\delta +22.0$ ppm), für den die Röntgenstrukturanalyse einen B–Fe-Abstand von 226 pm und damit das Vorliegen einer Metall–Bor-Bindung ergeben hatte [9]. Wir nehmen daher aufgrund der ^{11}B -Daten von IIa–IIc ebenfalls eine, wenn auch etwas geringere Beteiligung des Bor-Atoms an der Metall–Ligand-Bindung in diesen Komplexen an.

Die Massenspektren von IIa–IIc (Tab. 3) weisen neben dem Molekül-Ion die Fragmente $LM(CO)_n$ mit $n = 3, 2$ und 1 auf. Nach der Abspaltung aller CO-Gruppen erfolgt bei IIa und IIb u.a. eine H_2 -Abspaltung zum Fragment

TABELLE 2

KMR-PARAMETER VON IIa–IIc UND III

	I [9]	IIa	IIb	IIc	III
H_α^a	3.20	6.12	5.42	5.60	6.33
H_β^a	2.80	5.42	4.69	5.36	6.56
$J_{\alpha\beta}$ (Hz)	14.0	12.1	11.5	11.6	12
$C_5H_5^a$					6.60
H_{exo}^a		8.35	7.67	7.90	8.92
H_{endo}^a	7.90	7.82	7.42	7.90	8.15
C_α^b	135.9	91.3	93.3	89.2	
C_β^b	156.7	112.8	108.4	100.5	
$^{11}B^c$	54.6	29.7	28.3	27.2	26.5
$^{11}B^d$		24.9	26.3	27.4	28.1

^a τ -Werte gegen internes TMS; Lösungsmittel für I C_2Cl_4 , für IIa, IIc, III C_6D_6 , für IIb $CDCl_3$. ^b δ -Werte gegen internes TMS; Lösungsmittel für I, IIb $CDCl_3$, für IIa, IIc CH_2Cl_2 . ^c δ -Werte gegen externes $BF_3 \cdot OEt_2$, in $CDCl_3$. ^d Hochfeldverschiebung, bezogen auf den Liganden I.

TABELLE 3

MASSENSPEKTREN VON IIa—IIc UND III

Verbindung	m/e (I_{rel} ; Fragment, ab m/e 200)
IIa	332 (39; M^+), 304 (37; — CO), 276 (11; — 2 CO), 248 (86; — 3 CO), 221 (72; $248^+ - 27$ (BO oder $C_2H_3?$)), 220 (100; — 4 CO), 218 (83; $CrC_6H_6BC_6H_5^+$), 205 (17; $CrC_5H_5BC_6H_5^+$)
IIb	378 (12; M^+), 350 (22; — CO), 322 (7; — 2 CO), 294 (21; — 3 CO), 266 (60; — 4 CO), 264 (100; $MoC_6H_6BC_6H_5^+$), 238 (16; $MoC_4H_4BC_6H_5^+$)
IIc	464 (42; M^+), 436 (35; — CO), 406 (17; $436^+ - HCHO$), 378 (42; $406^+ - CO$), 350 (100; $WC_6H_6BC_6H_5^+$), 324 (16; $WC_4H_4BC_6H_5^+$)
III	316 (22; M^+), 288 (100; — CO), 260 (54; $288^+ - C_2H_4$), 222 (80; $288^+ - C_5H_6$), 198 (85; $Mn(C_5H_5)(C_6H_6)^+$)

$MC_6H_6BC_6H_5^+$, in dem offenbar ein Borepin-Ring an das Metall koordiniert ist, und anschliessend zweimaliger Austritt von C_2H_2 -Molekülen. Bei IIc tritt die Dehydrierung vom Dihydroborepin- zum Borepin-Liganden bereits nach dem Verlust der ersten und zusammen mit der Abspaltung der zweiten CO-Gruppe (Abspaltung von HCHO) ein. Man beobachtet hier also das Ion $M(C_6H_6BC_6H_5)(CO)_2^+$, von dem auch der weitere Zerfall ausgeht.

Der Mangan-Komplex III

Die Photolyse eines Gemischs von $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ mit I in Hexan führt unter zögernder CO-Entwicklung neben Zersetzungsprodukten zu einer rotvioletten Lösung, wie sie ähnlich für den Butadien-Komplex $(C_5H_5)Mn(C_4H_6)(CO)$ beschrieben worden ist [14]. Aus der Reaktionsmischung kann durch Chromatographie an Al_2O_3 bei $-20^\circ C$ eine violette, ölige Substanz in etwa 15% Ausbeute gewonnen werden. Das PMR-Spektrum (Tab. 2) lässt die Signale des komplexierten Liganden I, wie sie oben für IIa—IIc beschrieben wurden, erkennen, überlagert vom Singulett der Protonen des Cyclopentadienyl-Rings. Im IR-Spektrum liegt eine starke $\nu(CO)$ -Bande bei 1935 cm^{-1} . Diese Daten beweisen die Konstitution von III. Ferner macht der Vergleich mit der $\nu(CO)$ -Absorption des erwähnten Butadien-Komplexes bei 1885 cm^{-1} [14] deutlich, dass der Ligand I gegenüber dem konjugierten Olefin Butadien ein deutlich schlechterer Donator und besserer Akzeptor ist.

III ist thermisch so labil, dass auf eine elementaranalytische Charakterisierung verzichtet werden musste. Nach kurzem Stehen seiner Lösung bei Raumtemperatur verbreitern sich die PMR-Linien deutlich und zugleich taucht bei τ 6.25 ppm (in C_6D_6) das Singulett von $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ auf. Dessen Anwesenheit ist auch im $\nu(CO)$ -Bereich des IR-Spektrums von III und im Massenspektrum von III (Tab. 3) erkennbar. Unvollständige Reinigung von III als Ursache dafür ist unwahrscheinlich, da die chromatographische Abtrennung von $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ als gelbe, schnell wandernde Zone unproblematisch ist. Wir nehmen wegen der Verbreiterung der PMR-Signale an, dass sich III einerseits in $Mn(C_5H_5)_2$ zersetzt und dass andererseits das dabei freiwerdende CO III zu $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ rückcarbonyliert.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Die IR-Spektren sind in Hexanlösung mit einem Perkin—Elmer-Glitterspektrometer 621, die Massenspektren mit einem Varian-CH5-Massenspektrometer, die ^1H - und die ^{13}C -KMR-Spektren mit einem Bruker-WH270-PFT-Gerät aufgenommen worden. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren unter Stickstoff bestimmt.

Verfahren A: Darstellung von Iib und Iic aus Trisacetonitriltricarbonylmetall-Komplexen. In 50 ml Octan (bei Iib) oder Toluol (bei Iic) werden 7.5 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ mit $\text{M} = \text{Mo}$ bzw. W [6] suspendiert und 5.55 mmol I [9] zugegeben. Man erwärmt unter Rühren 5 h auf 110°C (bei Iib) bzw. 4 h auf 90°C und 15 min auf 100°C (bei Iic). Dabei geht das Ausgangsmetallcarbonyl allmählich in Lösung und die Mischung färbt sich durch fein ausgeschiedenes Metall dunkel. Nach Abkühlen wird durch eine Schicht von 1–2 cm Al_2O_3 filtriert, die klare Lösung eingeeengt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Abziehen des Pentans und Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität III) mit Pentan/Dichlormethan (10/1) als Eluens liefert als erste gelbe Zone das gesuchte Produkt. Aus dem eingeeengten Eluat kristallisieren Iib und Iic beim Kühlen auf -80°C aus.

Verfahren B: Darstellung von Iia—Iic aus Tetracarbonylbis(pyridin)metall-Komplexen. Zu 6.0 mmol $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{M}(\text{CO})_4$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ W [12] in 60 ml CH_2Cl_2 wird bei 0°C eine Lösung von 6.0 mmol I [9] und 13 mmol $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in CH_2Cl_2 zugetropft und die Reaktionsmischung in 1 h auf 20°C gebracht. Die Lösung wird dann noch 1 h bei 20°C gehalten und bei Iic anschliessend noch 0.5 h auf 40°C erwärmt. Danach gibt man 1 g K_2CO_3 zu, rührt kurz, filtriert und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird dreimal mit je 40 ml Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt wird dann bis zur beginnenden Trübung eingeeengt und das Produkt bei -30 bis -80°C ausgefroren.

Darstellung von III. 0.92 g (4.5 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 0.75 g (4.5 mmol) I werden in 60 ml Hexan gelöst und unter Rühren und Wasserkühlung 8 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 (Heraeus) bestrahlt. Es entwickeln sich 210 ml CO . Die trübe, dunkel gefärbte Lösung wird durch wenig Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III) filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über eine auf -15°C gekühlte, lichtgeschützte Al_2O_3 -Säule (Aktivitätsstufe III) mit Pentan/Diethylether (5/1) chromatographiert. Die erste Zone nach dem Ausgangsprodukt ergibt nach dem Abziehen des Eluens im Hochvakuum 0.21 g (15%) III als rotviolettetes Öl.

Dank

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

Literatur

- 1 M. Herberhold, Metal π -Complexes, Vol. 2, Complexes with Mono-olefinic Ligands, Part 1, General Survey, Elsevier, Amsterdam, 1972, S. 54f.
- 2 I.W. Stolz, G.R. Dobson und R.K. Sheline, Inorg. Chem., 2 (1963) 323, 1246.

- 3 R.B. King, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 139.
- 4 R.B. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1966) 274.
- 5 D.P. Tate, A.A. Buss, J.M. Augl, B.L. Ross, J.G. Grasselli, W.M. Ritchey und F.J. Knoll, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1323.
- 6 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 7 W. Grimme, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 113.
- 8 A. Salzer, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) 79.
- 9 G.E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 760.
- 10 G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und A. Frank, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 450; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 15 (1976) 433.
- 11 G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle und W. Oschmann, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 43; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 16 (1977) 42.
- 12 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 13 E.O. Fischer und W. Fröhlich, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2995.
- 14 E.O. Fischer, H.P. Kögler und P. Kuzel, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 3006.