

## DERIVATE DES 1,4-DIBORABENZOLS: KOMPLEXE VON 1,4-DIFERROCENYL-1,4-DIBORA-2,5-CYCLOHEXADIEN MIT METALLCARBONYL-FRAGMENTEN

G.E. HERBERICH\* und M.M. KUCHARSKA-JANSEN

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100  
 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 9. August 1982)

### Summary

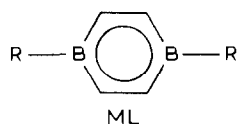
The preparation of six (1,4-dibora-2,5-cyclohexadiene)metal complexes  $(RBC_4H_4BR)M(CO)_4$  ( $RH = Fe(C_5H_5)_2$ ;  $M = Cr, Mo, W$ ) and  $(RBC_4H_4BR)-M(CO)_3$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ) is described. In all cases the 1,4-diborabenzene moiety of these new complexes acts as a strongly back-bonding  $\eta^6$ -bonded ligand.

### Zusammenfassung

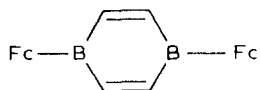
Die Darstellung von sechs (1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien)metall-Komplexen  $(RBC_4H_4BR)M(CO)_4$  ( $RH = Fe(C_5H_5)_2$ ;  $M = Cr, Mo, W$ ) und  $(RBC_4H_4BR)-M(CO)_3$  ( $M = Fe, Ru, Os$ ) wird beschrieben. Der 1,4-Diborabenzol-Rest dieser neuen Komplexe wirkt in allen Fällen als stark rückbindender  $\eta^6$ -gebundener Ligand.

### Einleitung

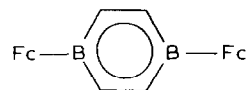
In einer unlängst erschienenen Arbeit haben wir den gegenwärtigen Stand der Chemie der 1,4-Diborabenzol-Derivate referiert und eine allgemeine Synthesestrategie zur Darstellung von 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Komplexen I entwickelt [1]. Dabei haben wir verschiedene Gruppen R am Bor ( $R = H, CH_3, C_6H_5, OCH_3$  u.a.) eingeführt, während andererseits nur wenige Komplex-Fragmente ML ( $Co(C_5H_5), Rh[C_5(CH_3)_5]$  u.a.) verwendet wurden. In dieser Arbeit zeigen wir mithilfe des vergleichsweise am leichtesten zugänglichen 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiens II [2], dass auch 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Komplexe von Metallcarbonyl-Fragmente gut als stabile Verbindungen erhalten werden können. Zwei derartige Komplexe sind bereits beschrieben worden, nämlich  $[FB(C_4(CH_3)_4)BF]Fe(CO)_3$  [3] und  $III \cdot Ni(CO)_2$  [2]. Hier beschreiben wir die Komplexe IV–IX.



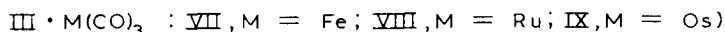
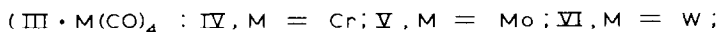
(I)



(II)



(III)



## Ergebnisse

Zur Darstellung der neuen Verbindungen IV–IX wurden thermische Ligandensubstitutionen mit  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) [4],  $(\text{COD})\text{Mo}(\text{CO})_4$  [5] ( $\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$ ),  $(\text{COD})\text{W}(\text{CO})_4$  [6], thermische Komplexierungsreaktionen mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und die photochemische Komplexierung mit  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  durchgeführt. Von diesen Synthesemethoden ist jeweils bekannt, dass sie die Verknüpfung geeigneter Liganden, insbesondere von Dienen, mit Metallcarbonyl-Fragmenten erlauben (vgl. zu IV Ref. 7, zu V Ref. 8, zu VI Ref. 6, 8, zu VII Ref. 9, 10, zu VIII Ref. 11, 12 und zu IX Ref. 11, 13). Die erzielten Ausbeuten (36–78%) sind gut, obwohl nicht optimiert.

Die Verbindungen IV–IX sind gut kristallisierende, im festen Zustand praktisch luftbeständige Substanzen. Während die Komplexe der Chrom-Gruppe (IV–VI) thermisch robust sind, neigen die der Eisen-Gruppe (VII–IX) zu langsamer Zersetzung durch Decarbonylierung, vor allem unter dem Einfluss von Licht. Die wichtigsten Daten der neuen Verbindungen sind in den Tabellen 1–3 zusammengestellt.

Die Konstitution der Komplexe IV–IX ergibt sich in völlig trivialer Weise aus ihren spektroskopischen Daten. In allen Fällen ist der 1,4-Diborabenzol-Teil des Liganden III hexahapto-gebunden. Das Vorliegen von Bor–Metall-Bindungen folgt aus den Hochfeldverschiebungen  $\Delta\delta(^{11}\text{B})$  von 11–21 ppm im Vergleich zum freien Liganden II ( $\delta(^{11}\text{B})$  40.9 ppm in  $\text{CS}_2$  [2]).

Im IR-Spektrum zeigen die Tetracarbonylmetall-Komplexe IV–VI drei starke Banden (die mittlere etwas stärker, die langwellige etwas verbreitert). Das gleiche Muster tritt auch bei den entsprechenden (COD)metall-Komplexen auf (vgl. Ref. 6 und 14). Demnach scheinen beide Verbindungsklassen die gleiche Rotationsstellung des  $\text{M}(\text{CO})_4$ -Fragments bezüglich der vier koordinierten C-Atome des Liganden einzustellen. Bei den Tricarbonylmetall-Komplexen VII–IX beobachtet man zwei bzw. drei starke  $\nu(\text{CO})$ -Banden. Zur Rotationsstellung des  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragments ist keine Aussage möglich. Ein Vergleich der  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen mit denen der entsprechenden (COD)metall-Komplexe (soweit möglich) zeigt, dass der Ligand II ein viel stärkeres Rückbindungsvermögen als das Olefin COD hat. Dieser Befund steht im Einklang mit früheren experimentellen und theoretischen Ergebnissen für andere 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Liganden [3,15,16].

TABELLE 1  
PRÄPARATIVE DATEN UND C,H-ANALYSEN

Komplex	Summenformel	Molmasse ber. (g mol <sup>-1</sup> )	Analysen Gef. (ber.) (%)		Farbe	Schmp./Zers. (°C)
			C	H		
IV	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> CrFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	607.8	55.43 (55.33)	3.66 (3.65)	orangerot	- / ≥ 196
V	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	651.7	51.49 (51.60)	3.53 (3.40)	orangerot	- / ≥ 217
VI	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> W	739.6	45.49 (45.47)	3.12 (3.00)	dunkel orangerot	259–260/– <sup>a</sup>
VII	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	583.6	55.25 (55.57)	3.93 (3.80)	rostbraun	- / 211
VIII	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ru	628.9	51.06 (51.57)	3.66 (3.53)	orangefarben	- / ≥ 157
IX	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Os	718.0	45.52 (45.17)	3.18 (3.09)	orangebraun	- / ≥ 285

<sup>a</sup> Keine Zersetzung im Messbereich (bis 300°C).

TABELLE 2  
<sup>1</sup>H- UND <sup>11</sup>B-NMR-DATEN

Komplex	δ( <sup>1</sup> H) <sup>a</sup>					Solvens	δ( <sup>11</sup> B) <sup>c</sup>
	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> B <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	<i>J</i> <sup>b</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>			
IV	4.76s (4H)	4.52t (4H)	4.46t (4H)	1.81	3.99s (10H)	Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub>	25.1
V	5.06s (4H)	4.48t (4H)	4.42t (4H)	1.76	4.02s (10H)	Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub>	25.5
VI	5.00s (4H)	4.45t (4H)	4.41t (4H)	1.75	4.03s (10H)	Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub>	23.6
VII	4.86s (4H)	4.50t (4H)	4.40t (4H)	1.5	3.98s (10H)	Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub>	28.3
VIII	5.08s (4H)	4.49s (4H)	4.37s (4H)	<sup>d</sup>	4.03s (10H)	Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub>	29.9
IX	4.53s (4H)	4.38s (8H)		<sup>d</sup>	4.03s (10H)	Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub>	19.9

<sup>a</sup> δ-Werte (ppm), 270 MHz, Raumtemp., gegen int. TMS. <sup>b</sup> Scheinbare Kopplungskonstante (Hz). <sup>c</sup> δ-Werte (ppm) in CS<sub>2</sub>, gegen ext. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>. <sup>d</sup> Nicht beobachtet.

TABELLE 3

 $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZE DER KOMPLEXE IV-IX UND VERGLEICHSDATEN

Komplex	Solvens	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
IV	n-Pentan	2048, 1987, 1957, 1952sh
V	n-Pentan	2063, 2004, 1957, 1955sh
VI	n-Pentan	2060, 1999, 1953sh, 1950
(COD)Cr(CO) <sub>4</sub> <sup>a</sup>	n-Pentan	2025, 1950 <sup>b</sup> , 1936, 1907
(COD)Mo(CO) <sub>4</sub> <sup>a</sup>	n-Pentan	2039, 1950, 1906
(COD)W(CO) <sub>4</sub> <sup>a</sup>	n-Pentan	2039, 1955, 1906
VII	n-Pentan	2064, 2013
VIII	n-Pentan	2081, 2029, 2020
IX	n-Pentan	2079, 2018
(COD)Fe(CO) <sub>3</sub> [11]	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2027, 1961, 1951
(COD)Ru(CO) <sub>3</sub> [11]	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2043, 1982, 1966

<sup>a</sup> Nach eigenen Messungen. <sup>b</sup> Nur mittelstarke Bande.

## Experimentelles

Alle Versuche werden mithilfe der Schlenktechnik unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff- und Wasserspuren ausgeführt. Als Schutzgas dient Reinststickstoff.

Das 1,4-Diborabenzol-Derivat II wird nach Literaturangaben [1,2] dargestellt und als rein angesehen. Die Reaktionsführung, die Aufarbeitung und die erzielten Ausbeuten sind nicht optimiert.

### 1. Tetracarbonyl(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)chrom (IV)

Man rührt 260 mg (1.00 mmol) (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> [4] und 260 mg (0.59 mmol) II in 15 ml Toluol 1 h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird dann bei -50°C durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7 cm hoch, mit 7% H<sub>2</sub>O deaktiviert) filtriert und bei 20 mbar von allem Flüchtigem befreit. Kristallisation des Rückstands aus Toluol/Pentan liefert 200 mg (0.33 mmol; 56%, bezogen auf II) analysenreines Produkt. MS (70 eV):  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 608 (58;  $M^+$ ), 496 (100;  $M^+ - 4\text{CO}$ ).

### 2. Tetracarbonyl(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)molybdän (V)

Unter Rühren werden 170 mg (0.54 mmol) (COD)Mo(CO)<sub>4</sub> [5] und 250 mg (0.56 mmol) II in 25 ml Toluol 5 d bei 55–60°C umgesetzt. Nach Ende der Reaktion (IR-Kontrolle) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand fünfmal mit je 8 ml Pentan extrahiert. Filtrieren, Abziehen des Solvens im Vakuum und Kristallisation aus Toluol/Pentan bei -80°C liefert 125 mg (0.192 mmol; 36%, bezogen auf (COD)Mo(CO)<sub>4</sub>) Produkt. MS (70 eV):  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 654 (65;  $M^+$ ), 542 (100;  $M^+ - 4\text{CO}$ ).

### 3. Tetracarbonyl(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)wolfram (VI)

(a) Man setzt 180 mg (0.45 mmol) (COD)W(CO)<sub>4</sub> [6] und 330 mg (0.74 mmol) II wie unter 1. 3 h bei 90–95°C um. Die Aufarbeitung liefert 200 mg (0.270 mmol; 60%, bezogen auf (COD)W(CO)<sub>4</sub>) Produkt. MS (70 eV):  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 740 (100;  $M^+$ ), 628 (92;  $M^+ - 4\text{CO}$ ).

(b) Man setzt 120 mg (0.31 mmol)  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$  [4] und 140 mg (0.32 mmol) II wie unter 2. 2 h bei 90–95°C um. Die Aufarbeitung liefert 110 mg (0.149 mmol; 65%, bezogen auf  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ ) reines Produkt.

#### 4. *Tricarbonyl(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)eisen (VII)*

Man rührt 90 mg (0.25 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und 220 mg (0.50 mmol) II in 20 ml THF 1.5 h bei 45–50°C. Abziehen des Lösungsmittels, dreimalige Extraktion des Rückstands mit je 8 ml Pentan, Filtrieren, Einengen und Kristallisation aus Toluol/Pentan bei –80°C ergibt 220 mg (0.38 mmol; 76%, bezogen auf II) reines Produkt. MS (70 eV):  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 584 (88;  $M^+$ ), 500 (100;  $M^+ - 3\text{CO}$ ).

#### 5. *Tricarbonyl(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)ruthenium (VIII)*

Man setzt 50 mg (0.078 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und 100 mg (0.225 mmol) II in 10 ml THF unter Rühren 22 h bei 50–55°C um. Aufarbeitung wie unter 4. liefert beim Kühlen der eingengten Pentanlösung auf –80°C 110 mg (0.175 mmol; 78%, bezogen auf II) Produkt. MS (70 eV):  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 632 (93;  $M^+$ ), 548 (100;  $M^+ - 3\text{CO}$ ).

#### 6. *Tricarbonyl(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)osmium (IX)*

In einem Duranglas-Schlenkrohr werden 60 mg (0.066 mmol)  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  und 90 mg (0.203 mmol) II in 10 ml THF bei 12°C (Wasserkühlung) 18 h mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (Type TQ 150 der Firma Hanau) bestrahlt. Abziehen des Lösungsmittels, viermalige Extraktion des Rückstands mit je 8 ml Pentan, Einengen auf die Hälfte und Kühlen bis –80°C liefert 65 mg (0.090 mmol; 45%, bezogen auf  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ) Kristalle. MS (70 eV):  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 720 (16;  $M^+$ ), 636 (84;  $M^+ - 3\text{CO}$ ), 212 (100;  $\text{FcBO}^+$  (?)).

### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 G.E. Herberich und B. Hessner, Chem. Ber., 115 (1982) 3115.
- 2 G.E. Herberich und B. Hessner, J. Organometal. Chem., 161 (1978) C36.
- 3 P.S. Maddren, A. Modinos, P.L. Timms und P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1975) 1272.
- 4 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, Inorg. Chem., 1 (1962) 433.
- 5 E.O. Fischer und W. Fröhlich, Chem. Ber., 92 (1959) 2995.
- 6 R.B. King und A. Fronzaglia, Inorg. Chem., 5 (1966) 1837.
- 7 R.B. King, J. Organometal. Chem., 8 (1969) 139.
- 8 H. Werner und R. Prinz, Chem. Ber., 100 (1967) 265.
- 9 R.K. Kochbar und R. Pettit, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 272.
- 10 F.A. Cotton und J.M. Troup, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 3438.
- 11 A.J. Deeming, S.S. Ullah, A.J.P. Domingos, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc. Dalton, Trans., (1974) 2093.
- 12 B.A. Sosinsky, S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1975) 1633.
- 13 S. Zobl-Ruh und W. von Philipsborn, Helv. Chim. Acta, 63 (1980) 773.
- 14 G.J. Leigh und E.O. Fischer, J. Organometal. Chem., 4 (1965) 461.
- 15 G.E. Herberich, B. Hessner, S. Beswetherick, J.A.K. Howard und P. Woodward, J. Organometal. Chem., 192 (1980) 421.
- 16 M.C. Böhm, M. Eckert-Maksić, R. Gleiter, G.E. Herberich und B. Hessner, Chem. Ber., 115 (1982) 754.