

DERIVATE DES BOROLS

VII *. (η^5 -BOROL)RHODIUM-KOMPLEXE UND NUCLEOPHILER ABBAU VON μ -(η^5 -1-PHENYLBOROL)-BIS[(η^5 -1-PHENYLBOROL)RHODIUM]

G.E. HERBERICH*, U. BÜSCHGES, B. HESSNER und H. LÜTHE

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

(Eingegangen den 26. März 1986)

Summary

Dehydrogenating complexation of borolenes C_4H_6BR ($R = Me, Ph$) with $[Rh(\eta^2-C_2H_4)_2Cl]_2$ gives the triple-decked complexes μ -L-(RhL)₂ (III) with $L = \eta^5-C_4H_4BR$. Cyclopentadienide degradation of III gives the uncharged complexes CpRhL (IV) and the water-soluble salts $Na[RhL_2]$ ($Na^+ \cdot V$) which are characterized as NMe_4^+ ($R = Me$) and Cs^+ salts ($R = Ph$). In CD_2Cl_2/CF_3CO_2D the complex $CpRh(\eta^5-C_4H_4BPh)$ shows fast exchange at the α -position to the boron at 0°C, thus providing the first evidence of an electrophilic substitution of an (η^5 -borole)metal complex. Protonation of V gives $RhHL_2$ (VII) as the first (η^5 -borole)metal hydrides. Various neutral nucleophiles effect a valence disproportionation of IIIb ($R = Ph$) with formation of the compounds $[LRhY_3][RhL_2]$ (VIII) ($Y = PMe_3$), IX ($Y = P(OMe)_3$), and X ($Y = CNBu^t$). Cyanide degradation of IIIb in acetonitrile yields $K_2[LRh(CN)_3]$, characterized as PPh_4^+ salt (XII). Further degradation in aqueous solution provides the anion $[C_4H_4B(CN)Ph]^-$ (XIII) isolated as the $[CoCp_2]^+$ salt (XIV). Anion XIII constitutes the first Lewis-base adduct of a simple, i.e. C-unsubstituted borole.

Zusammenfassung

Dehydrierende Komplexierung von Borolenen C_4H_6BR ($R = Me, Ph$) mit $[Rh(\eta^2-C_2H_4)_2Cl]_2$ liefert die Tripeldeckerkomplexe μ -L-(RhL)₂ (III) mit $L = \eta^5-C_4H_4BR$. Cyclopentadienid-Abbau von III erzeugt ungeladene Komplexe CpRhL (IV) und wasserlösliche Salze $Na[RhL_2]$ ($Na^+ \cdot V$), die als NMe_4^+ - ($R = Me$) und Cs^+ -Salze ($R = Ph$) charakterisiert werden. $CpRh(\eta^5-C_4H_4BPh)$ in CD_2Cl_2/CF_3CO_2D zeigt bei 0°C schnellen Austausch in der α -Stellung zum Bor; damit ist

* Für VI. Mitteilung siehe Lit. 1.

erstmals eine elektrophile Substitution an einem (η^5 -Borol)metall-Komplex nachgewiesen. Protonierung von V ergibt RhHL_2 (VII) als erste (η^5 -Borol)metallhydride. Verschiedene neutrale Nucleophile bewirken eine Valenzdisproportionierung von IIIb ($\text{R} = \text{Ph}$) unter Bildung von Verbindungen $[\text{LRhY}_3][\text{RhL}_2]$ (VIII) ($\text{Y} = \text{PMe}_3$), IX ($\text{Y} = \text{P(OMe)}_3$) und X ($\text{Y} = \text{CNBu}^t$). Cyanid-Abbau von IIIb in Acetonitril liefert $\text{K}_2[\text{LRh(CN)}_3]$, welches als PPh_4^+ -Salz (XII) charakterisiert wird. Weiterer Abbau in wässriger Lösung macht das Anion $[\text{C}_4\text{H}_4\text{B(CN)Ph}]^-$ (XIII) zugänglich, welches als $[\text{CoCp}_2]^+$ -Salz (XIV) isoliert wird. Das Anion XIII stellt das erste Lewis-Basen-Addukt eines einfachen, d.h. C-unsubstituierten Borols dar.

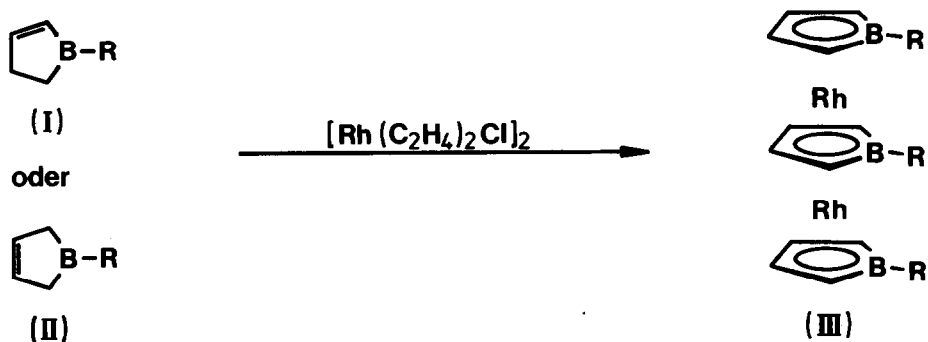
Die dehydrierende Komplexierung von 2-Borolenen (I) und 3-Borolenen (II) [2] mit geeigneten Übergangsmetall-Komplexen bietet, wie wir bereits kurz mitgeteilt haben, einen allgemeinen Zugang zu (η^5 -Borol)metall-Komplexen [3]. Wir beschreiben hier die Synthese und einige unerwartete Reaktionen der Tripeldeckerkomplexe III, die die Chemie der (η^5 -Borol)rhodium-Komplexe bequem und auf breiter Basis erschliessen.

Ergebnisse

1. Die Tripeldeckerkomplexe III

Der Cramersche Komplex $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ [4] vermag erstens 3-Borolene bei Raumtemperatur rasch zu 2-Borolenen zu isomerisieren und zweitens mit 2- und mit 3-Borolenen langsamer unter dehydrierender Komplexierung (η^5 -Borol)rhodium-Komplexe zu bilden [2,3,5]. Die Komplexierung wird in basischen Medien wie THF und Diethylether dominierend; sie verläuft nur dann vollständig, wenn ein Stoffmengenverhältnis von eingesetztem Borol zu gebildetem Borol-Liganden von ≥ 2 eingehalten wird.

Mit den Borolenen Ia, Ib und IIb werden nach Schema 1 in THF oder Diethylether mit sehr guten Ausbeuten die Tripeldeckerkomplexe IIIa und IIIb



(a, R = Me ; b, R = Ph)

SCHEMA 1

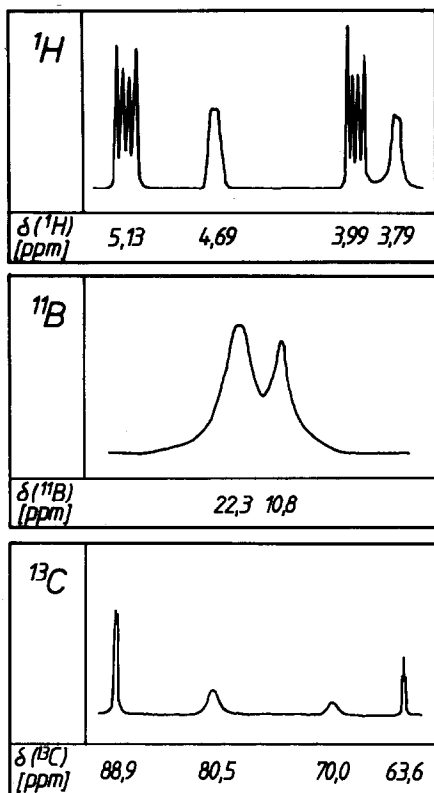


Fig. 1. ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren des $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}$ -Teils der Liganden von IIIa.

gebildet. Dabei geht der Cramersche Komplex langsam unter Gasentwicklung (H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 und HCl) in Lösung. Das beobachtete Gasvolumen beträgt jedoch nur etwa 10% der erwarteten Menge. Die Aufarbeitung der Lösung wird durch undefiniertes polymeres Material mühsam gemacht. Die Synthese von IIIa gelingt auch, wenn anstelle von Ia sein Trimethylamin-Addukt [2] $\text{Ia} \cdot \text{NMe}_3$ eingesetzt wird.

Die analytischen und präparativen Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt; ihre ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten finden sich in Tabelle 2. Eine Röntgenstrukturanalyse von IIIa scheiterte an Fehlordnung, jedoch lässt sich die Konstitution der Tripeldeckerverbindungen III aus ihren sehr einfachen NMR-Spektren leicht ableiten (vgl. Fig. 1).

In den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe III findet man für die Borol-Teile zwei AA'BB'-Systeme im Intensitätsverhältnis 2/1 für die äusseren und den zentralen Liganden. Die Signale der Protonen des Brückenliganden erscheinen erwartungsgemäss bei höherem Feld und zeigen die kleineren Kopplungen, so dass hier die Hyperfeinstruktur nicht mehr aufgelöst ist.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtet man zwei Resonanzen, eine breitere, intensivere bei tieferem Feld für die B-Atome der äusseren Liganden und eine schmalere, weniger intensive bei höherem Feld für das B-Atom des Brückenliganden. Die Zuordnung stützt sich auf die Signalintensitäten und die Halbwertsbreiten; für das B-Atom des zentralen Liganden ist die Symmetrie am Kernort höher und damit der

(Fortsetzung s. S. 18)

TABELLE 1
PRÄPARATIVE DATEN UND C, H-ANALYSEN

Komplex	Summenformel	Molmasse	MS ^a	Analysen (Gef. (ber.) (%))		Farbe	Schmp./Zers. (°C)
				C	H		
IIIa	C ₁₅ H ₂₁ B ₃ Rh ₂	439.6	440	40.88 (40.99)	4.77 (4.82)	gelborangefarben	151–152/ > 360
IIIb	C ₃₀ H ₂₇ B ₃ Rh ₂	625.8	626	57.42 (57.58)	4.43 (4.35)	rotorangefarben	124/ > 360
IVa	C ₁₀ H ₁₂ BRh	245.9	246	49.00 (48.84)	4.84 (4.92)	gelb	58/ > 330
IVb	C ₁₅ H ₁₄ BRh	308.0	308	58.36 (58.50)	4.56 (4.58)	gelb	101–103/ > 200
[NMe ₄] ⁺ ·Va	C ₁₄ H ₂₆ B ₂ NRh	332.9	–	50.29 (50.51)	7.91 (7.87)	hellgelb	293–294/ > 250 ^b
Cs ⁺ ·Vb	C ₂₀ H ₁₈ B ₂ CsRh	515.8	–	46.43 (46.57)	3.61 (3.52)	hellgelb	274–276/ > 330
VIIa	C ₁₀ H ₁₅ B ₂ Rh	259.8	260	45.99 (46.24)	5.65 (5.82)	gelblich weiss	95–97/– ^c
VIIb	C ₂₀ H ₁₉ B ₂ Rh	383.9	384	62.58 (62.57)	4.96 (4.99)	hellgelb	128–129/– ^c
VIII	C ₃₉ H ₅₄ B ₃ P ₃ Rh ₂	854.0	–	54.71 (54.85)	6.25 (6.37)	gelb	–/155–160
IX	C ₃₉ H ₅₄ B ₃ O ₉ P ₃ Rh ₂	998.0	–	47.08 (46.94)	5.36 (5.45)	gelb	–/134–139
X	C ₄₅ H ₅₄ B ₃ N ₃ Rh ₂	875.2	–	61.71 (61.79)	6.12 (6.22)	gelb	–/136–140
XII	C ₆₁ H ₄₉ BN ₃ P ₂ Rh	999.7	–	73.22 (73.29)	5.06 (4.94)	farblos	–/253–258
XIV	C ₂₁ H ₁₉ BCoN	355.1	–	70.88 (71.02)	5.23 (5.39)	goldgelb	–/160–163

^a Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination. ^b Verfärbung nach Rot. ^c Zers. unter Rotfärbung und Bildung von IIIa bzw. IIIb.

TABELLE 2
 ^1H - UND ^{11}B -NMR-SPEKTREN

Komplex	$\delta(^1\text{H})$		Substituent	sonstige Gruppen	$\delta(^{11}\text{B})$	Solvens
	Borol-Ring	H(3), H(4)				
IIIa	H(2), H(5)	H(3), H(4)				
	3.99m(4H)	5.13m(4H)	0.39s(2Me)		22.3, 10.8	CD_2Cl_2
	3.79m(2H)	4.69m(2H)	0.64s(Me)			
IIIb	4.37m(4H)	5.28m(4H)	7.49m(4H), 7.20m(11H)		19.1, 10.3	CD_2Cl_2
	3.96m(2H)	4.74m(2H)				
	4.01m(2H)	5.16m(2H)	0.40s(Me)	5.38s(Cp)	19.6	C_2Cl_4
IVa	4.43m(2H)	5.28m(2H)	7.64m(2H _o), 7.24m(2H _m , H _p)	5.17s(Cp)	16.8	C_2Cl_4
IVb	3.35m(4H)	4.63m(4H)	0.31s(2Me)	3.39s(4Me)	14.0	Aceton- <i>d</i> ₆
	3.73m(4H)	4.71m(4H)	7.52dd(4H _o) ^a , 7.03m(4H _m), 6.93t(2H _p)		13.5	Aceton- <i>d</i> ₆
			0.74s(2Me)			
VIIa	3.51m(4H)	5.63m(4H)	7.68m(4H _o), 7.40m(4H _m , 2H _p)	-6.75d(RhH) ^b	16.0	CDCl_3
VIIb	4.02m(4H)	5.98m(4H)		-5.05d(RhH) ^c	15.5	CDCl_3
VIII	4.17m(2H)	5.50m(2H)	7.83-6.87m, br(3Ph)	1.52m(3PMe ₃)	23.7, 13.3 ^d	CD_2Cl_2
	3.74m(4H)	4.70m(4H)				
	4.26m(2H)	5.76m(2H)	7.80-6.70m, br(3Ph)	3.7m, br(3P(OMe) ₃) ^e	25.6, 13.6 ^d	Aceton- <i>d</i> ₆
IX	3.7m, br ^e	4.65m(4H)				
	4.00m(2H)	5.68m(2H)	7.58-6.78m, br(3Ph)	1.33s(3CNBu ¹)	26.1, 14.7	Aceton- <i>d</i> ₆
X	3.70m(4H)	4.73m(4H)	7.98-7.32m, br und 7.00-6.82m, br(45H)			
	3.32m(2H)	4.93m(2H)			23.6	CD_2Cl_2

^a J_{om} 7.9, J_{op} 1.4 Hz. ^b $^1J(^{103}\text{Rh}-^1\text{H})$ 16.4 Hz. ^c $^1J(^{103}\text{Rh}-^1\text{H})$ 15.4 Hz. ^d Gemessen bei 50 °C. ^e Signale überlagert.

elektrische Feldgradient am Kernort geringer, so dass die Signalverbreiterung durch Quadrupolrelaxation weniger ausgeprägt ist. Unsere Zuordnung steht auch in Übereinstimmung mit einer allgemeinen Regel, nach der die ^{11}B -Resonanz in Brückenliganden bei um 10–15 ppm höherem Feld als in vergleichbaren äusseren Liganden liegt [6].

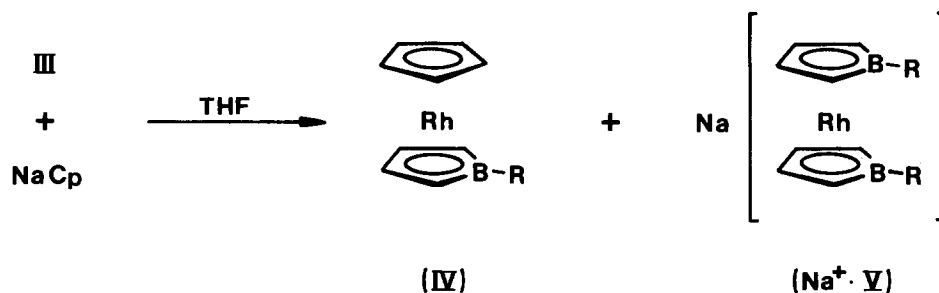
Im ^{13}C -NMR-Spektrum von IIIa findet man für die Borol-Teile je ein durch ^{13}C - ^{11}B -Quadrupolkopplung verbreitertes Signal (C(2/5)) und ein scharfes Signal (C(3/4)). Bei den scharfen Signalen ist eine ^{103}Rh - ^{13}C -Kopplung erkennbar, und zwar als Dublettierung (9.8 Hz) für C(3/4) im äusseren Liganden und als Tripletierung (6.1 Hz) für C(3/4) im zentralen Liganden.

Die gegebenen Daten zeigen C_{2v} -Symmetrie; es kann jedoch nicht unterschieden werden, ob es sich um eine statische oder nur effektive Symmetrie handelt. Nach unseren bisherigen Erfahrungen sind Rotationsbarrieren in (η^5 -Borol)metall-Komplexen im allgemeinen niedrig (vgl. z.B. (η^5 - $\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}$) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ und μ -(η^5 - $\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}$) [$\text{Mn}(\text{CO})_3$] $_2$ [1]); theoretische Untersuchungen kommen zur gleichen Aussage [7]. Daher sehen wir die Tripeldecker-Struktur für die Komplexe III mit schneller interner Rotation der Ringliganden gegeneinander als wohlbegründet an. Referenzstrukturen von Tripeldeckerkomplexen mit μ -(η^5 -Borol)-Liganden liegen in drei Fällen vor [8,9]; für die äusseren Liganden kann zum Vergleich die Struktur von (η^5 - $\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh}$) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [1] herangezogen werden. Im übrigen haben die Komplexe III 30 Valenzelektronen und genügen damit der Hoffmannschen 30e-Regel [10].

Die Komplexe III sind luftbeständig und thermisch robust. Sie lassen sich oxidierend abbauen (z.B. mit Iod oder Iod/Pyridin), worüber an anderer Stelle berichtet werden wird. Nicht zu stark reduzierende Nucleophile bewirken einen interessanten nucleophilen Abbau, für den wir einige Beispiele im folgenden ausführen.

2. Cyclopentadienid-Abbau der Tripeldeckerkomplexe III

Die Tripeldeckerkomplexe III werden von Natrium-cyclopentadienid in THF bei 40°C sehr sauber nach Schema 2 abgebaut. Das Reaktionsgemisch lässt sich gegen Ether/Wasser elegant trennen. Aus der Etherphase erhält man die neutralen Sandwichkomplexe IV; die Wasserphase enthält die Sandwich-Anionen V. Diese Reaktion ist analog dem Siebertschen Cyclopentadienid-Abbau von Tripeldeckerkomplexen mit μ -(η^5 -1,2,5-Thiadiborolen)-Liganden [11].

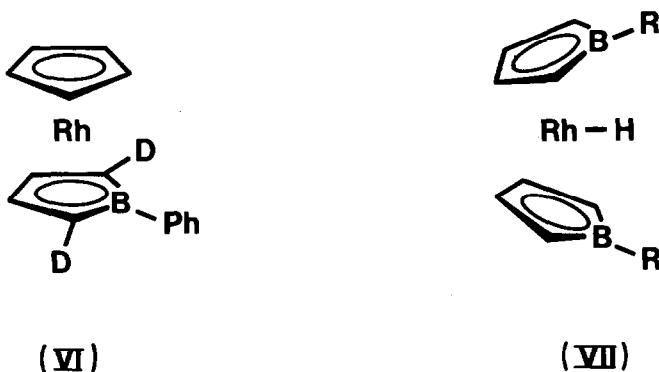


SCHEMA 2

Für die Konstitution der Komplexe IV nehmen wir eine Sandwich-Struktur mit einem η^5 -Borol-Liganden an. Dies folgt sehr einfach aus ihren NMR-Spektren. Die Komplexe IV werden von protischen Säuren langsam zersetzt. Gleichwohl gelingt es im NMR-Experiment, IVb in Methylenchlorid mit wenig $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ regiospezifisch an C(2/5) unter Bildung von VI zu deuterieren. Im Protonenspektrum verschwindet das Signal von H(2) und H(5) bei 0°C in wenigen Minuten fast vollständig. Mit diesem H/D-Austausch haben wir erstmals an einem (η^5 -Borol)metall-Komplex eine elektrophile Substitution nachgewiesen.

Die Anionen V sind luftempfindlich und, da in schwach alkalischer Lösung beständig, nur schwach basisch. Sie lassen sich mit grossvolumigen Kationen fällen. Wir beschreiben die Salze $[\text{NMe}_4]^+ \cdot \text{Va}$ und $\text{Cs}^+ \cdot \text{Vb}$. Die NMR-Daten dieser Verbindungen weisen auf effektive C_{2v} -Symmetrie der Anionen V. Da die Theorie eine Grundzustandskonformation, in der die beiden Borol-Ringe um etwa 90° gegeneinander verdreht sind, vorhersagt, muss also schnelle interne Rotation der Ringe vorliegen. Nach gängigen Methoden lassen sich auch gelbe Tetraphenylphosphonium- und dunkelrote Cobalticenium-Salze aus wässriger Lösung gewinnen. Mit Schwermetall-Ionen entstehen ebenfalls schwerlösliche Verbindungen, die jedoch noch nicht näher untersucht worden sind.

Ferner lassen sich die Anionen V reversibel protonieren. Tropft man in die anfangs alkalische wässrige Lösung verdünnte Phosphorsäure, so beobachtet man an der Eintropfstelle Fällungen, die sich beim Rühren zunächst wieder auflösen. Mit einem Überschuss an Säure erhält man das unlösliche, gelblich weisse Hydrid VIIa und das hellgelbe VIIb.

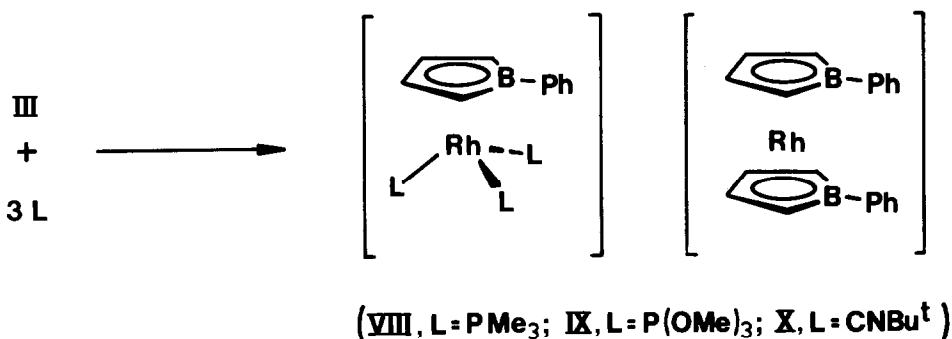


Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Hydride VII neben dem typischen Muster ihrer η^5 -Borol-Liganden bei hohem Feld ein Dublett (in CDCl_3 für VIIa -6.75 ppm/16.4 Hz, für VIIb -5.05 ppm/15.4 Hz), welches nach Lage und Wert der Kopplungskonstanten das Vorliegen einer Rh-H-Zweizentrenbindung belegt. Vergleichswerte sind z.B. -11.3 ppm/12.5 Hz in D_2O für $[\text{RhH}(\text{CN})_5]_3^-$ [12] und -8.9 ppm (gemessen gegen Hexamethyldisiloxan, 0.05 ppm) 13.0 Hz in THF für $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_3$ [13].

Die Hydride VII zersetzen sich thermisch, etwa beim Versuch der Vakuumsublimation, unter Bildung der Tripeldeckerkomplexe III. Diese bilden sich auch unter dem Einfluss von Säure (z.B. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in CD_2Cl_2 bei Raumtemp.) oder von schwachen Oxidationsmitteln (z.B. CBr_4 oder CuCl_2 in CD_2Cl_2).

3. Nucleophiler Abbau mit neutralen Nucleophilen

Überraschenderweise reagiert der Tripeldeckerkomplex IIIb mit vielen neutralen Nucleophilen unter Abbau nach Schema 3. Dabei wird eines der beiden Rhodium-Atome durch die eingebrachten Donator-Liganden kationisch, das andere durch die gut rückbindenden [1] η^5 -Borol-Liganden anionisch stabilisiert.



SCHEMA 3

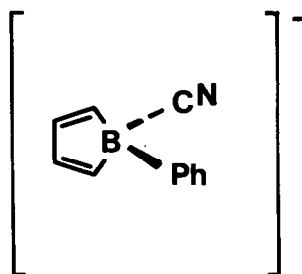
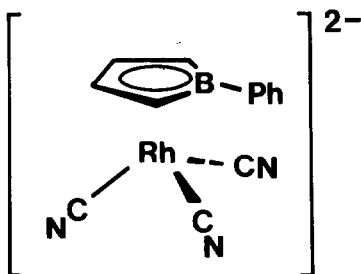
Die Konstitutionsermittlung für VIII, IX und X stützt sich wieder vorwiegend auf NMR-Daten. Die ¹H- und ¹¹B-Signale des Borol-Rings im Kation erscheinen bei wesentlich tieferem Feld als die der Borol-Ringe in Vb, so dass die vollständige Zuordnung aller Signale trivial ist. In den ³¹P-NMR-Spektren von VIII und IX beobachtet man nur eine Resonanz, welche aufgrund der ¹⁰³Rh-³¹P-Kopplung als Dublett erscheint. Zugesetztes freies Phosphan zeigt keinen Austausch auf der NMR-Zeitskala. Demnach ist auch hier wieder die interne Rotation des η^5 -Borol-Liganden gegen die Tris(ligand)rhodium-Gruppierung schnell. Das Gleiche gilt auch für den Isonitril-Komplex X, wo man für die drei t-Butyl-Gruppen im Protonenspektrum wieder nur ein Signal beobachtet.

Dieser nucleophile Abbau kann mit zahlreichen anderen Phosphanen ebenfalls durchgeführt werden. Dabei zeigt sich, dass die Reaktion sowohl von der Basizität, wie auch vom Raumanspruch des Phosphans stark abhängt. Phosphane mit kleinem Kegelwinkel [14] vom Trimethylphosphit (107°) bis zum Methyldiphenylphosphan (136°) reagieren in gleicher Weise wie Trimethylphosphan [15], während Hexamethylphosphorigsäuretriamid (158°) und Tricyclohexylphosphan (170°) bei Raumtemperatur nicht reagieren. Andersartige, nicht geklärte Abbaureaktionen treten mit Triphenylphosphan (145°) bei Raumtemperatur und mit Tricyclohexylphosphan bei 80°C ein. Phosphortrichlorid (125°) reagiert ebenfalls nicht, was wir hier seiner zu geringen Basizität zuschreiben.

4. Cyanid-Abbau und ein Lewis-Basen stabilisiertes Borol-Addukt

Kaliumcyanid bewirkt ebenfalls einen nucleophilen Abbau. Man erhält in Analogie zu Schema 3 in Acetonitril zwei anionische Komplexe als Kalium-Salze, nämlich das lösliche Kalium-Salz von Vb und das schwerlösliche Kalium-Salz von XI. Aus wässriger Lösung kann XI als Tetraphenylphosphonium-Salz XII isoliert werden. Mit überschüssigem Cyanid in Wasser oder Methanol unterliegt XI einem Totalabbau zu dem Boratacyclopentadien-Ion XIII, welches sich aus wässriger Lösung als schwerlösliches Cobalticenium-Salz XIV gut isolieren lässt. Bei etwa 60°C wandelt

sich XIII in ungeklärte Folgeprodukte um. Das 1,1,2,3,4,5-Hexaphenyl-Derivat des Boratacyclopentadien-Ions ist übrigens bereits früher beschrieben worden [16].



Diskussion

Die dehydrierende Komplexierung von Borolenen I und II bietet einen sehr leistungsfähigen Zugang zu einfachen, d.h. C-unsubstituierten (η^5 -Borol)metall-Komplexen. Der Cramersche Komplex ist dabei offenbar ein hervorragend geeignetes Substrat. Da die Dehydrierung der Borolene zu Borol-Liganden nur zu geringen Mengen gasförmiger Produkte führt, muss man annehmen, dass der abgespaltene Wasserstoff unter Verbrauch von einem zusätzlichen Äquivalent Borolen gebunden wird.

Der nucleophile Abbau der Tripeldeckerkomplexe III ist in dem hier beschriebenen Umfang überraschend und eröffnet eine neue Perspektive. Beispiele für nucleophilen Abbau findet man im wesentlichen beim Wernerschen Tripeldecker-Komplex $[\mu\text{-Cp}-(\text{NiCp})_2]^+$ [17,18], der bekanntlich nur unter extrem nicht-nucleophilen Bedingungen zugänglich ist und nucleophile Abbaureaktionen in grosser Vielfalt eingeht [18,19]. Diese hohe Reaktivität beruht teils auf der positiven Ladung, teils auf der elektronischen Struktur dieses Komplexes [10], die eine vergleichsweise schwache kovalente Wechselwirkung des Cyclopentadienyl-Brückenliganden mit den äusseren Komplexfragmenten beinhaltet. Als sonstiges Beispiel für einen nucleophilen Abbau findet man den Siebertschen Cyclopentadienid-Abbau von zwei 30e-Tripeldeckerkomplexen $\mu-(\eta^5\text{-L})\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3]_2$ und $\mu-(\eta^5\text{-L})\text{-}[\text{FeCp}][\text{Mn}(\text{CO})_3]$ (mit L = 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen) [11], den wir hier auf die Tripeldeckerkomplexe III übertragen haben.

In Analogie zur klassischen Valenzdisproportionierung der Carbonylmetalle bezeichnen wir den nucleophilen Abbau der Tripeldeckerkomplexe III mit neutralen Lewis-Basen (Schema 3) als Valenzdisproportionierung der Tripeldeckerkomplexe. Nach unseren bisherigen Erfahrungen können auch andere Tripeldeckerkomplexe mit $\mu-(\eta^5\text{-Borol})$ -Liganden derartige Valenzdisproportionierungen eingehen.

Experimentelles

Alle Versuche wurden mithilfe der üblichen Schlenktechnik unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von Sauerstoff-Spuren befreit.

1. μ -(η^5 -1-Methylborol)-bis[(η^5 -1-methylborol)rhodium] (IIIa)

Zu 4.1 g (51 mmol) 1-Methyl-2-borolen (Ia) [2] in 250 ml THF gibt man 3.35 g (8.61 mmol) $[\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ [4], rührt 70 h bei Raumtemperatur und anschließend 3 h unter Rückfluss. Man engt ein, fügt 100 ml Al_2O_3 (7% H_2O) zu, bringt zur Trockne und überführt in eine Fritte (6 cm weit, bereits mit einer 10 cm-Schicht von Al_2O_3 beschickt). Der mit Hexan eluierbare Vorlauf wird verworfen. Elution mit Methylenchlorid/Hexan-Gemisch (1/1), Einengen auf 100 ml und Kristallisation bei -78°C liefert 2.65 g (6.03 mmol; 70%) gelborangefarbenes, NMR-spektroskopisch reines IIIa. Zur Analyse wird noch bei 120 – 140°C und 10^{-6} bar sublimiert; Schmp. 151 – 152°C ; mässig löslich in Methylenchlorid und THF, schlecht löslich in Acetonitril und Methanol, sehr schlecht löslich in Pentan und Diethylether; auch in Lösung kaum luftempfindlich.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta(^{13}\text{C})$ (ppm), 67.88 MHz, 30°C , CD_2Cl_2). Äusserer Borol-Ring: 88.9 d ($^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ 9.8 Hz, C(3), C(4)), 80.5 br (C(2), C(5)), -3.6 br (BMe). Zentraler Borol-Ring: 70.0 br (C(2), C(5)), 63.6 t ($^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ 6.1 Hz, C(3), C(4)), 1.5 br (BMe), Messung durch die mässige Löslichkeit von IIIa erschwert.

2. μ -(η^5 -1-Phenylborol)-bis[(η^5 -1-phenylborol)rhodium] (IIIb)

Darstellung und Daten siehe Lit. 3; Ausb. 80–95%.

3. (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -1-methylborol)rhodium (IVa) und Tetramethylammonium-bis[(η^5 -methylborol)rhodat] ($[\text{NMe}_4]^+ \cdot \text{Va}$)

Man erwärmt 880 mg (2.00 mmol) IIIa und 264 mg (3.00 mmol) Natrium-cyclopentadienid in 30 ml THF etwa 20 h auf 40°C . Dann zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und trennt den Rückstand gegen Diethylether/Wasser.

(a) Filtrieren der hellgelben etherischen Lösung über wenig Al_2O_3 (4% H_2O), Nachwaschen und zur Trockne Bringen ergibt das Rohprodukt. Mehrfache Kristallisation aus Pentan oder Diethylether oder Sublimation bei maximal 40°C Badtemp. und 10^{-6} bar gegen einen auf 0°C gekühlten Finger liefert 418 mg (1.70 mmol; 85%) analysenreines, gelbes, auch in Lösung praktisch luftbeständiges IVa; Schmp. 58°C .

(b) Aus der wässrigen Phase isoliert man durch Fällen mit 1.54 g (10.0 mmol) Tetramethylammonium-bromid in wenig Wasser, Abfiltrieren, Waschen und Trocknen 540 mg (1.62 mmol; 81%) hellgelbes $[\text{NMe}_4]^+ \cdot \text{Va}$. Zur Analyse kristallisiert man zweimal aus Aceton/Diethylether um. Schmp. 293 – 294°C ; gut löslich in Aceton, in Wasser merklich löslich, unlöslich in Diethylether und Pentan; in festem Zustand luftbeständig, in Lösung luftempfindlich.

4. (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -1-phenylborol)rhodium (IVb) und Cäsium-bis[(η^5 -1-phenylborol)rhodat] ($\text{Cs}^+ \cdot \text{Vb}$)

Man setzt wie unter 3. 626 mg (1.00 mmol) IIIb mit 132 mg (1.50 mmol) Natrium-cyclopentadienid um.

(a) Filtrieren der hellgelben etherischen Lösung über wenig Al_2O_3 (4% H_2O), Nachwaschen, zur Trockne Bringen und Sublimieren bei maximal 90°C Badtemp. und 10^{-6} bar ergibt 277 mg (0.90 mmol; 90%) analysenreines, gelbes, auch in Lösung praktisch luftbeständiges IVb; Schmp. 101 – 103°C .

(b) Man versetzt die hellgelbe wässrige Phase mit 292 mg (1.50 mmol) Cäsiumnitrat in wenig Wasser und isoliert durch Abfiltrieren, Waschen und Trocknen 491 mg

(0.91 mmol; 91%) hellgelbes $\text{Cs}^+ \cdot \text{Vb}$. Zur Analyse kann man aus Acetonitril/Diethylether oder aus Aceton/Diethylether umkristallisieren. Schmp. 274–276°C; gut löslich in Aceton und Acetonitril, mässig löslich in Methylenchlorid, unlöslich in Wasser, Diethylether und Pentan; in festem Zustand luftbeständig, in Lösung luftempfindlich.

5. *Hydridobis*(η^5 -1-methylborol)rhodium (VIIa)

Man setzt wie unter 3. 440 mg (1.00 mmol) IIIa um und fällt aus der Waschphase bei 0°C mit verdünnter Phosphorsäure (10-proz., ca. 2 mmol) VIIa als gelblichen, voluminösen Niederschlag und rührt noch 3 min nach. Abfiltrieren, Waschen mit wenig Wasser und Trocknen im Hochvakuum liefert 221 mg (0.85 mmol; 85%) analysenreines, gelblich weisses, pulvriges VIIa; Schmp. 95–97°C; luftempfindlich.

6. *Hydridobis*(η^5 -1-phenylborol)rhodium (VIIb)

Man setzt wie unter 4. 626 mg (1.00 mmol) IIIb um und erhält wie unter 5. 335 mg (0.87 mmol; 87%) analysenreines, hellgelbes, pulvriges VIIb; Schmp. 128–129°C; luftempfindlich.

7. (η^5 -1-Phenylborol)tris(trimethylphosphan)rhodium-[bis(η^5 -1-phenylborol)rhodat] (VIII)

Man versetzt 100 mg (0.160 mmol) IIIb in 2 ml THF mit einem Überschuss von Trimethylphosphan. Nachdem sich die Farbe der Reaktionslösung nach Gelb aufgehellt hat, zieht man alles Flüchtige im Vakuum ab. Verrühren des Rückstands mit 2 ml Diethylether, Filtrieren, Nachwaschen mit wenig Ether und Kristallisieren aus Aceton/Diethylether liefert 130 mg (0.152 mmol; 95%) gelbes, kristallines VIII; Schmp. 155–160°C (Zers.); löslich in Methylenchlorid, Aceton und THF, in festem Zustand praktisch luftbeständig, in Lösung luftempfindlich, in Methylenchlorid auch bei Luftausschluss langsame Zersetzung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (32 MHz, 30°C, Aceton- d_6): $\delta(^{31}\text{P})$ –6 ppm gg. ext. H_3PO_4 , d, $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ 129.2 Hz.

8. (η^5 -1-Phenylborol)tris(trimethylphosphit)rhodium-[bis(η^5 -1-phenylborol)rhodat] (IX)

Darstellung und präparative Eigenschaften wie unter 7.; Ausbeute 143 mg (0.143 mmol; 90%); Schmp. 134–139°C (Zers.).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (32 MHz, 30°C, Aceton- d_6): $\delta(^{31}\text{P})$ 135 ppm gg. ext. H_3PO_4 , d, $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ 204.5 Hz.

9. (η^5 -1-Phenylborol)tris(*t*-butylisonitril)rhodium-[bis(η^5 -1-phenylborol)rhodat] (X)

Darstellung und präparative Eigenschaften wie unter 7.; Ausbeute 120 mg (0.137 mmol; 86%); Schmp. 136–140°C (Zers.).

10. Der Cyanidabbau von IIIb. Tetraphenylphosphonium-[tricyano(η^5 -1-phenylborol)rhodat] (XII $\equiv 2[\text{PPh}_4]^+ \cdot \text{XI}$)

Man rührt 1.00 g (1.60 mmol) IIIb und 1.0 g (15 mmol) KCN in 20 ml Acetonitril 3 h bei Raumtemperatur. Die Lösung hat sich dann nach Gelb aufgehellt und enthält das lösliche $\text{K}^+ \cdot \text{Vb}$, das sich in Anlehnung an 4. (b) als Caesium-Salz $\text{Cs}^+ \cdot \text{Vb}$ isolieren lässt. Zugleich hat sich als neuer Bodenkörper das beigefarbene,

perlmuttern schimmernde $(K^+)_2 \cdot XI$ gebildet. Man filtriert den Bodenkörper ab, wäscht mit Acetonitril, trocknet im Vakuum und nimmt in 30 ml Wasser auf. Aus der wässrigen Lösung erhält man durch Fällen mit Tetraphenylphosphonium-chlorid-Lösung, Waschen und Trocknen 780 mg (0.78 mmol; 49%) analysenreine, farblose, luftbeständige Nadeln von XII; Zers.-P. 253–258°C; löslich in Methylenchlorid, wird von Wasser und Methanol langsam zersetzt. $\nu(\text{CN})$ -Frequenzen (CH_2Cl_2): 2103, 2093 cm^{-1} .

11. [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt]-[1-cyano-1-phenylborata-2,4-cyclopentadien] (XIV $\equiv [\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+ \cdot \text{XIII}$)

Man baut 1.00 g (1.60 mmol) IIIb wie unter 10. ab, nimmt den erhaltenen Feststoff in 20 ml kalt gesättigter KCN-Lösung auf und hält 50 h bei 35°C. Fällung mit Cobalticennium-iodid-Lösung ergibt 320 mg (0.90 mmol; 56%) rohes XIV. Lösen in Aceton/Wasser-Gemisch (1/1), Ausfällen durch Abziehen des Acetons im Vakuum bei Raumtemp. und Kristallisation aus Aceton/Diethylether liefert 230 mg (0.65 mmol; 41%) goldgelbe, durchscheinende Kristalle von XIV; Zers.-P. 160–163°C; mässig löslich in Acetonitril und Aceton, schlecht löslich in Methylenchlorid, unlöslich in Diethylether und Wasser.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\delta(^1\text{H})$ (ppm), 80 MHz, 30°C, Aceton- d_6): 7.40 m, br (2H_o), 6.96 m (2H_m , H_p), 6.60–6.21 m, br ($\text{C}_4\text{H}_4\text{B}$), 5.86 s ($2\text{C}_5\text{H}_5$). Die Signale bei 7.40 und bei 6.60–6.21 ppm sind durch ein Koaleszenzphänomen verbreitert; im Temperaturbereich von -50°C bis $+50^\circ\text{C}$ konnte weder der Tieftemperatur- noch der Hochtemperaturgrenzfall erreicht werden. $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum (Aceton- d_6): $\delta(^{11}\text{B}) - 15.3$ ppm, gg. ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. $\nu(\text{CN})$ -Frequenz (in KBr): 2166 cm^{-1} .

Dank

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

Literatur

- 1 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D.P.J. Köffer, M. Negele und R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 153.
- 2 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D.P.J. Köffer, H. Ohst und D. Söhnen, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 420.
- 3 G.E. Herberich, B. Hessner, W. Boveleth, H. Lütke, R. Saive und L. Zelenka, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 996; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1503.
- 4 R. Cramer, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 722; *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 14.
- 5 G.E. Herberich, B. Hessner und D. Söhnen, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C23.
- 6 G.E. Herberich, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Pergamon, Press, Oxford, 1982, S. 381.
- 7 T.A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7546; T.A. Albright und R. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1578.
- 8 G.E. Herberich, J. Hengesbach, G. Huttner, A. Frank und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 141.
- 9 G.E. Herberich, B. Hessner, J.A.K. Howard, D.P.J. Köffer und R. Saive, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 165.
- 10 J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3219.
- 11 W. Siebert, W. Rothermel, C. Böhle, C. Krüger und D.J. Brauer, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 1014; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 949.

- 12 R.A. Jewsbury und J.P. Maher, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2847; K. Krogmann und W. Binder, *J. Organomet. Chem.*, 11 (1968) P27.
- 13 K.L. Dewhirst, W. Keim und C.A. Reilly, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 546.
- 14 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313; *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2956.
- 15 U. Büschges, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1984.
- 16 P.J. Grisdale und J.L.R. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) C19.
- 17 H. Werner und A. Salzer, *Synth. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 2 (1972) 239.
- 18 H. Werner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 1.
- 19 A. Salzer und H. Werner, *Synth. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 2 (1972) 249.