

Preliminary communication

DIE ERSTEN KOMPLEXEN DERIVATE DES 1,3-DIBORABENZOLS: ZWEI $[\eta^6\text{-}1,3\text{-BIS(DIISOPROPYLAMINO)-}1,3\text{-DIBORA-5-CYCLOHEXEN-2,4-DIYL}]$ EISEN-KOMPLEXE

G.E. HERBERICH* und H. OHST

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

(Eingegangen den 3. März 1986)

Summary

The first complexes with a 1,3-diborabenzene skeleton are described. Thermolysis of 2,6-bis(diisopropylamino)-2,6-diborabicyclo[3.1.0]hex-3-ene with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gives (inter alia) $[\eta^6\text{-}1,3\text{-bis(diisopropylamino)-}1,3\text{-dibora-5-cyclohexene-2,4-diyl}]$ tricarbonyliron as a yellow-orange oil. Redox-catalyzed carbonyl substitution produces a crystalline PMe_3 derivative.

Von den drei denkbaren Diborabenzol-Ringsystemen I, II und III ist bisher nur die Chemie des 1,4-Isomers III zugänglich [1, 2]. Wir berichten hier über die ersten Verbindungen, die sich vom 1,3-Isomer II ableiten.



(I)

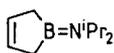


(II)

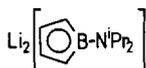


(III)

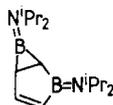
Bekanntlich lässt sich 1-(Diisopropylamino)-3-borolen [3] (IV) zu einem Borol-Dianion V deprotonieren [4], welches mit Dichlor(diisopropylamino)boran den Bicyclus VI mit einem Boriran-Strukturelement liefert [5]. Diese Verbindung sollte unter dem Einfluss von Komplexfragmenten zu Umlagerungen befähigt sein, die im freien Bicyclus energetisch unmöglich oder symmetrieverboten sind [2].



(IV)

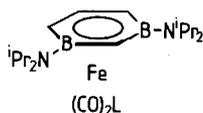


(V)



(VI)

Bei der thermischen Umsetzung von VI mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entsteht u.a. ein gelborangefarbenes Öl VII der Zusammensetzung $\text{VI} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$. Zur weiteren Charakterisierung wurde dieses unter reduktiver Redoxkatalyse [6] in das gelbe kristalline Trimethylphosphan-Derivat VIII überführt.



VII: L = CO

VIII: L = PMe_3

IR- und Massenspektren beweisen das Vorliegen einer $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppierung in VII bzw. einer $\text{M}(\text{CO})_2$ -Gruppierung in VIII. Alle NMR-Daten zeigen für den B—C-Liganden C_s -Symmetrie. Die 1,3-Anordnung der beiden B-Atome folgt u.a. aus der Anzahl (drei) und dem Intensitätsverhältnis (1/2/1) der Ringprotonensignale, aus dem Kopplungsmuster dieser Signale, ferner aus der Anzahl (drei) der Ringkohlenstoffsignale, insbesondere in Verbindung mit den beobachteten ^{11}B (^{10}B)-Quadrupolverbreiterungen an zwei dieser Signale. Damit ist die Zugehörigkeit von VII bzw. VIII zur 1,3-Diborabenzol-Reihe (II) erwiesen.

Die NMR-Spektren zeigen ferner behinderte Rotation der Diisopropylamino-Gruppen (2 verschiedene CH- und 4 verschiedene CH_3 -Gruppen), die auf eine starke π -Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und dem leeren p_z -Orbital am Bor zurückzuführen ist. Die ^{11}B -Resonanz liegt bei vergleichsweise tiefem Feld (31 ppm), aber doch bei höherem Feld als z.B. in (Dimethylamino)divinylboran (37 ppm) [7]. Die Metall—Ligand-Bindung ist demnach durch vergleichsweise schwache Metall—Bor-Wechselwirkungen gekennzeichnet. Eine röntgenographische Charakterisierung wäre sehr wünschenswert, jedoch konnten bisher keine geeigneten Kristalle von VIII erhalten werden.

Experimentelles

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

1. [η^6 -1,3-Bis(diisopropylamino)-1,3-dibora-5-cyclohexen-2,4-diy]tricarbyloleisen (VII). In einem 50 ml-Kolben werden 1.46 g (5.33 mmol) VI [5] und 3.0 g (2.1 ml, 15 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei 120°C Badtemp. 16 h unter Rückfluss erhitzt. Man extrahiert das schwarzgraue Reaktionsgemisch mit reichlich Pentan, filtriert durch Al_2O_3 (7% H_2O) und chromatographiert mehrfach bei -30°C an Al_2O_3 (Säule: 2 cm weit, 50 cm lang) mit Pentan. Zuerst trennt man in ein gelborangefarbenes Eluat mit der Hauptmenge der komplexen Produkte und eine klar abgetrennte grüne Zone. Dann trennt man das gelborangefarbene Eluat durch fraktionierende Chromatographien in hellgelbe Fraktionen A und leuchtend orangefarbene Fraktionen B.

(a) Aus den Fraktionen A erhält man durch Abziehen des Eluens VII als gelborangefarbenes Öl. MS: m/z ($I_{\text{rel.}}$) 414 (26; M^+), 386 (65; $M^+ - \text{CO}$), 358 (97; $M^+ - 2\text{CO}$), 330 (92; $M^+ - 3\text{CO}$), 288 (100; $330 - \text{C}_3\text{H}_6$), 219 (46; $330 - \text{BN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$), 217 (50; $219 - \text{H}_2$). IR (Pentan): 2056 vs, 1995 vs, 1989 vs cm^{-1} . ^1H -NMR (δ -Werte (ppm), C_6D_6 270 MHz, 25°C , Solvens als Standard, digitale Auflösung 0.3 Hz); Ring: 5.67 t (5-H), 3.65 dd (4-H, 6-H), 1.85 t (2-H), $^3J_{45}$ 9.0, $^4J_{24}$ 1.2 Hz; $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ -Gruppen: 3.72 sept und 3.50 sept (je 2CH),

1.30–1.20 m (gedeutet als 4 Dubletts, 6 von 8 Linien getrennt sichtbar, $4 \times 2\text{CH}_3$), 3J 6.7 Hz. ^{13}C -NMR (δ -Werte (ppm) (J (Hz)), $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 67.88 MHz, -60°C , Solvens als Standard, digitale Auflösung 1.8 Hz); Ring: 116.9 d (158.0) (C(5)), 69.7 d (147.2) (C(4), C(6)), 37.2 d (125.7) (C(2)); $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ -Gruppen: 48.5 d (129.2) und 43.4 d (132.8) (je 2CH), 23.8–21.0 m, teilweise verdeckt durch Solvenssignal (8CH_3); bei Raumtemperatur zeigt das Signal bei 69.7 und mehr noch das bei 37.2 ppm starke ^{11}B (^{10}B)-Quadrupolverbreiterung. δ (^{11}B) 31 ppm in C_6D_6 , gg. ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

(b) Aus den Fraktionen B isoliert man orangefarbene Kristalle [$\text{C}_9\text{H}_8\text{B}_4\text{N}_4$ (C_3H_7) $_8\text{O}$] $\text{Fe}(\text{CO})_3$. IR (Pentan): 2030 vs, 1964 vs, 1953 vs cm^{-1} .

2. [η^6 -1,3-Bis(diisopropylamino)-1,3-dibora-5-cyclohexen-2,4-diy]dicarbonyl(trimethylphosphan)eisen (VIII). Zu VII und einem geringen Überschuss von PMe_3 in THF gibt man unter Rühren tropfenweise die blaue Lösung von $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{CO}]$ in THF, bis alles Ausgangsmaterial verbraucht ist (IR-Spektrum). Die Reaktion ist von lebhafter Gasentwicklung begleitet. Ein lokaler Überschuss von $\text{Na}[\text{Ph}_2\text{CO}]$ muss vermieden werden. Abziehen alles Flüchtigen, Extraktion des Rückstandes mit Pentan, Filtration, Einengen der Pentanlösung und Kristallisation bei -30°C erlaubt die quantitative Abtrennung des gebildeten Benzophenons. Weiteres Einengen und Kristallisation bei -78°C liefert gelbe Kristalle von VIII; Schmp. 188°C . Gef.: C, 54.48; H, 9.05. $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{B}_2\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}$ ber.: C, 54.59; H, 8.95%. MS: m/z (I_{rel}) 462 (22; M^+), 434 (63; $M^+ - \text{CO}$), 406 (100; $M^+ - 2\text{CO}$); 362 (44; $M^+ - \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$), 330 (20; $406 - \text{PMe}_3$). IR (Pentan): 1990 vs, 1940 vs cm^{-1} . ^1H -NMR (δ -Werte (ppm), C_6D_6 , 80 MHz, 25°C , Solvens als Standard, digitale Auflösung 0.2 Hz); Ring: 5.13 td (5-H, $^3J_{45}$ 9.0, $^3J(^{31}\text{P}-\text{H})$ 4.6 Hz), 3.50 ddd (4-H, 6-H, $^3J_{45}$ 9.0, $^3J(^{31}\text{P}-\text{H})$ 3.1, $^4J_{24}$ 2.2 Hz), 1.86 m(br) (2-H); $\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ -Gruppen: 3.92 sept und 3.69 sept (je 2CH), 1.35 m(br) (gedeutet als 4 Dubletts, 5 von 8 Linien getrennt sichtbar, $4 \times 2\text{CH}_3$), 3J 6.7 Hz; Zuordnungen durch Entkopplungsexperimente gesichert. δ (^{11}B) 31 ppm in C_6D_6 gg. ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

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

Literatur

- 1 J.H. Morris, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 311; G.E. Herberich, ebendort, Bd. 1, S. 381.
- 2 P.H.M. Budzelaar, S.M. van der Kerk, K. Krogh-Jespersen und P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck, und dort zitierte Literatur.
- 3 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D.P.J. Köffer, H. Ohst und D. Söhnen, *Chem. Ber.*, **119** (1986) 420.
- 4 G.E. Herberich und H. Ohst, *Z. Naturforsch. B*, **38** (1983) 1388.
- 5 G.E. Herberich, H. Ohst und H. Mayer, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 969.
- 6 G.J. Bezems, P.H. Rieger und S. Visco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 265; M. Arewgoda, B.H. Robinson und J. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 1893.
- 7 B. Wrackmeyer und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 1075.