

Preliminary communication

DERIVATE DES BORABENZOLS

XI*. NEUARTIGE RINGUMWANDLUNGEN VON BORINATOEISEN-KOMPLEXEN

G.E. HERBERICH* und K. CARSTEN

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

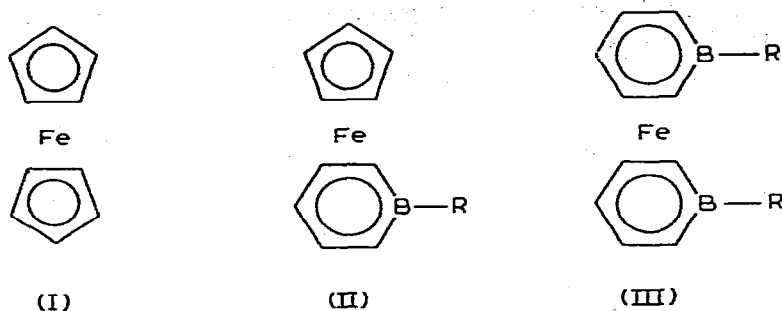
(Eingegangen den 14. Oktober 1977)

Summary

Complexes $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})$ with $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ are prepared from $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})_2$ and $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$. Oxidation of these results in a novel ring contraction producing $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ and H_3BO_3 . On attempted Friedel—Crafts acetylation a unique ring-member substitution takes place forming $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ and $\text{RB}(\text{OH})_2$ after hydrolysis. This reaction, when applied to $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2$, yields $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)]^+$, as the sole complex product or together with the known 2-acetyl derivative of $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2$, depending on reaction conditions.

Zu Ferrocen (I) [2,3] sind zwei analoge Typen von Borinatoeisen-Komplexen denkbar: die gemischten Borinato(cyclopentadienyl)eisen-Verbindungen (II) und die symmetrischen Bis(borinato)eisen-Verbindungen (III). Von diesen sind die symmetrischen Komplexe III durch Ligandenübertragung [4] aus $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})_2$ [5] und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, oder durch Komplexierung von Lithiumborinaten [6,7] mit FeCl_2 zugänglich [7]. Auch ist berichtet worden, dass IIIa mit $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ mit 20% Ausbeute zu einem recht empfindlichen 2-Acetyl-Derivat acyliert werden kann [7]. Wir berichten hier kurz über einen Weg zu den gemischten Komplexen II, sowie über neuartige Ringkontraktionen und Ringgliedsstitutionen, die bei Oxidations- und Acylierungsversuchen eintreten.

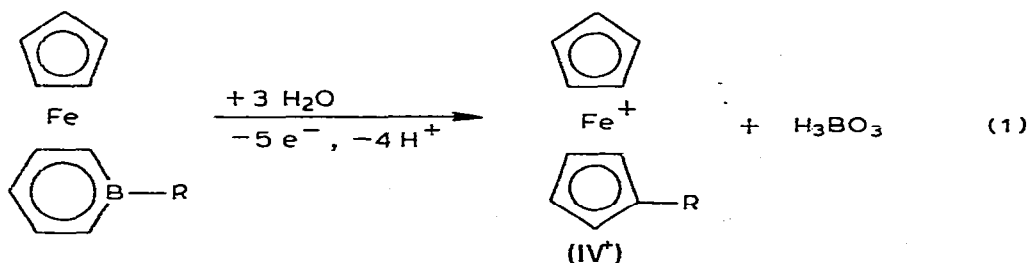
*Für X. Mitteilung siehe Ref. 1.



Ergebnisse

Synthesen. Die gemischten Komplexe IIa und IIb können am besten und mit vorzüglichen Ausbeuten durch Ligandenübertragung aus $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) [5] und $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ in siedendem Mesitylen erhalten werden. Dabei stören Spuren chlorierter Kohlenwasserstoffe wie CH_2Cl_2 und hydroxyliischer Lösungsmittel. Die hellrot bis roten Produkte IIa und IIb sind bemerkenswerterweise luftempfindlich im Gegensatz sowohl zu I wie auch zu IIIa und IIIb.

Oxidationen. Während Ferrocen (I) leicht und reversibel zum Ferriceniumkation (I^+) oxidiert werden kann, zeigen die Borinatoeisen-Komplexe II und III irreversible Voltammogramme, die auf eine schnelle und komplexe Umwandlung der primären Oxidationsprodukte hinweisen [8]. Bei der Oxidation der Komplexe IIa und IIb mit Silbersalzen oder besser mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ in Methanol werden schnell und praktisch quantitativ die monosubstituierten Ferricenium-Salze IVa^+ und IVb^+ [3] gebildet, die nach Reduktion mit Zn-Staub in Form der entsprechenden Neutralkörper IVa und IVb [3] isoliert werden können.



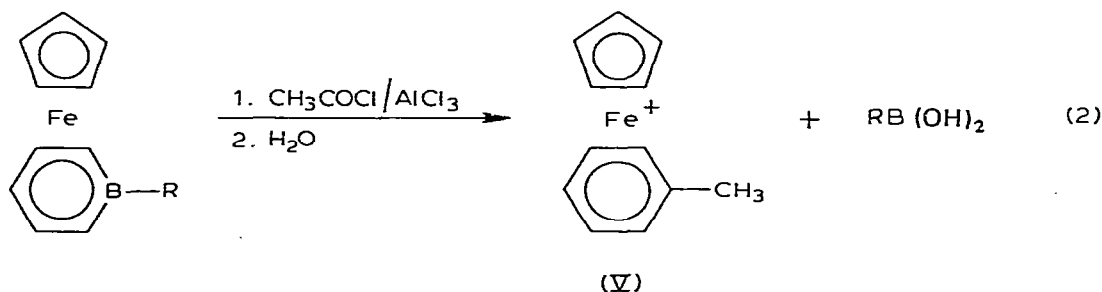
Die Reaktion 1 ist eine neuartige Ringkontraktion, bei der ein Borinat-Ligand unter Wanderung der Gruppe R in einen monosubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden übergeht. Bereits früher haben wir eine andersartige Ringkontraktion gefunden, nämlich bei der Oxidation von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ mit $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ zu $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)]^+$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ [9]; dort wird die Gruppe $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)$ samt dem B-Atom oxidierend extrudiert unter Bildung eines unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden.

Die Komplexe IIIa und IIIb werden durch $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ in Methanol ebenfalls in Ferricenium-Salze übergeführt, doch treten dabei nebeneinander mono- und 1,1'-disubstituierte Kationen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})]^+$ und $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2]^+$ auf, deren Mengenverhältnis von der Reaktionsführung stark abhängt. Offenbar konkurrieren hier beide Arten der Ringkontraktion miteinander.

Nachdem für $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2]^+$ bereits gezeigt worden ist, dass zur Ringkontraktion die Mitwirkung von Nucleophilen notwendig ist [9], wird man annehmen dürfen, dass die dem Ferricenium-Ion analogen Kationen der Borabenzol-Reihe II^+ und III^+ nicht oder nur in extrem nichtbasischen Medien zugänglich sein werden.

Reaktionen mit $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$. Da Ferrocen (I) durch $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ sehr leicht elektrophil acyliert wird [2,3] und die gleiche Reaktion auch für IIIa beschrieben worden ist [7], haben wir auch IIa und IIb mit $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ umgesetzt. Hier schien die Konkurrenz von Cyclopentadienyl- und Borinat-Ligand um das Elektrophil von Interesse. Bei 0°C tritt schnelle Reaktion ein. Bei einem Molverhältnis der Reaktanden von 1/2/2 ist die organische Phase nach der Hydrolyse überraschenderweise farblos und aus der gelben Wasserphase kann mit NH_4PF_6 oder vollständiger mit KI_3 das bekannte Cyclopentadienyl(toluol)eisen-Kation V [10,11] gefällt werden. Wir nennen diese einzigartige Reaktion (2) Ringglieds substitution.

Ein präparativ wertvolles Ergebnis bringt die Ringglieds substitution bei IIIa. Beim Molverhältnis 1/4/4 ist die organische Phase nach der Reaktion und Hydrolyse wieder farblos und aus der blutroten Wasserphase kann das neue (1-Methylborinato)toluoleisen-Kation (VIa) gefällt werden. Die entsprechende Synthese in der Phenyl-Reihe ist möglich, aber unübersichtlich wegen weiterer



Reaktionen im System. Der Literaturbefund einer Acetylierung von IIIa [7] schien zunächst in krassem Widerspruch zu unseren Ergebnissen zu stehen. Wendet man jedoch nur einen geringen Überschuss an Acetylierungsmittel an, also ein Molverhältnis von etwa 1.00/1.05/1.05, so finden wir in der organischen Phase neben unverbrauchtem IIIa das bekannte 2-Acetyl-Derivat von IIIa (20%); allerdings ist auch dann noch das Kation VIa in der Wasserphase das Hauptprodukt (50%). Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Reaktionsführung wird hier notwendig sein.

Experimentelles

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)$ (IIa). 1.00 g (4.15 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2$ [5] werden

mit 6.22 g (17.6 mmol) reinstem $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ in 30 ml Mesitylen bis zum Ende der Gasentwicklung erhitzt. Chromatographie an Al_2O_3 mit Pentan, Kristallisation und Sublimation ergeben 1.47 g (6.94 mmol, 84%) hellrote Kristalle vom Schmp. 56–57°C.

Massenspektrum (70 eV): m/e ($I_{\text{rel.}}$) 212 (100; M^+), 210 (12; $-\text{H}_2$), 197 (20; $-\text{CH}_3$), 121 (23; FeC_5H_5^+), 56 (26; Fe^+). $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (τ -Werte (ppm), in Benzol- d_6 , gemessen bei 270 MHz gegen Benzol- d_5): 4.95 (3-H, 5-H)dd, 5.02 (4-H)t, 5.55 (2-H, 6-H)d, 6.20 (C_5H_5)s, 8.82 (CH_3B)s; $J_{23} \approx 8.0$ Hz, $J_{34} \approx 5.5$ Hz. $^{11}\text{B-NMR-Spektrum}$ (in Aceton- d_6): $\delta +18.9$ ppm gegen externes $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. Gef. C, 62.44; H, 6.19, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BFe}$ ber. C, 62.36; H, 6.18%.

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)$ (IIb). 307 mg (0.841 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ [5] werden wie oben mit 1.16 g (3.28 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ in 15 ml Mesitylen umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 436 mg (1.59 mmol, 95%) rote Kristalle vom Schmp. 77.5–78.5°C.

Massenspektrum (70 eV): m/e ($I_{\text{rel.}}$) 274 (100; M^+), 121 (12; FeC_5H_5^+). $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (τ -Werte (ppm), in Aceton- d_6 , gemessen bei 270 MHz gegen Aceton- d_5): 1.93 (2H_o)d, 2.49 (2H_m)t aus dd, 2.59 (H_p)t, 4.34 (3-H, 5-H und 4-H)m, 5.00 (2-H, 6-H)m, 5.69 (C_5H_5)s; $J_{om} = J_{mp} = 7.1$ Hz. $^{11}\text{B-NMR-Spektrum}$ (in Aceton- d_6): $\delta +15.2$ ppm gegen externes $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. Gef. C, 70.30; H, 5.60. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BFe}$ ber. C, 70.15; H, 5.52%.

Oxidationen mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. (a) IIa in wenig CH_2Cl_2 und $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ in CH_3OH (Molverhältnis 1/5.6) werden bei -20°C vereinigt. Nach 10 min wird reichlich Diethylether, Wasser und Zn-Staub zugefügt und lebhaft gerührt. Nach weiteren 15 min ist die anfangs dunkelblaue Wasserphase farblos geworden und die organische Phase enthält Methylferrocen IVa (89%; $^1\text{H-NMR-spektroskopisch}$ in C_2Cl_4 bestimmt).

(b) IIb liefert in gleicher Weise eine dunkelgrüne Wasserphase; nach der Reduktion enthält die organische Phase Phenylferrocen IVb (89%; ausgewogen nach Sublimation).

Reaktionen von IIa und IIb mit $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$. (a) Zu 133.3 mg (1.00 mmol) AlCl_3 und 0.73 ml (1.00 mmol) CH_3COCl in 25 ml CH_2Cl_2 tropft man bei 0°C unter Rühren in 10 min eine Lösung von 105.9 mg (0.500 mmol) IIa in 15 ml CH_2Cl_2 und hält dann noch 2 h bei 0°C . Hydrolyse und Fällung mit KI_3 ergibt 390.4 mg Polyiodid mit einem Gehalt von 104.8 mg V (98%; $^1\text{H-NMR-spektroskopisch}$ in Aceton- d_6 bestimmt). Der gleiche Ansatz liefert bei Fällung mit NH_4PF_6 124.1 mg $\text{V} \cdot (\text{PF}_6^-)$ (69%, Fällung nicht vollständig), identifiziert durch sein $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ [11].

(b) 137.0 mg (0.500 mmol) IIb werden wie oben umgesetzt; erst 2 h bei 0°C , dann 1 h bei 25°C . Die Aufarbeitung ergibt 137.5 mg $\text{V} \cdot (\text{PF}_6^-)$ (77%).

(1-Methylborinato)toluoleisen-hexafluorophosphat VIa $\cdot (\text{PF}_6^-)$. Wie oben gibt man zu 4.0 mmol Acetylierungsgemisch 237.7 mg (1.00 mmol) IIIa und hält noch 4.5 h bei 0°C . Hydrolyse und Fällung mit NH_4PF_6 ergibt 313.8 mg (82%) rote Kristalle, Zers. 198–200°C. $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (τ -Werte (ppm), in Aceton- d_6 , gemessen bei 270 MHz gegen Aceton- d_5): 3.45 (C_6H_5)m, 3.53 (4-H)t, 3.87 (3-H, 5-H)dd, 5.02 (2-H, 6-H)d, 7.48 (CH_3C)s, 9.15 (CH_3B)s; J_{23} 8.9 Hz, J_{34} 5.9 Hz. $^{11}\text{B-NMR-Spektrum}$ (in Aceton- d_6): $\delta +22.7$ ppm gegen externes $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. Gef. C, 40.69; H, 4.09. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BF}_6\text{Fe}$ ber. C, 40.67; H, 4.20%.

Dank

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

Literatur

- 1 G.E. Herberich und E. Bauer, Chem. Ber., 110 (1977) 1167.
- 2 M. Rosenblum, Chemistry of the Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene, Part I, Wiley, Interscience, 1965.
- 3 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Band 14, Teil A1, Springer-Verlag, 1974.
- 4 G.E. Herberich, H.J. Becker und G. Greiss, Chem. Ber., 107 (1974) 3780.
- 5 G.E. Herberich und G. Greiss, Chem. Ber., 105 (1972) 3413.
- 6 A.J. Ashe III und P. Shu, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1804.
- 7 A.J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann und J. Bastide, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6865.
- 8 U. Koelle, unveröffentlichte Versuche.
- 9 G.E. Herberich und W. Pahlmann, J. Organometal. Chem., 97 (1975) C51.
- 10 A.N. Nesmeyanov, N.A. Vol'kenau und I.N. Bolesova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 166 (1966) 607.
- 11 I.U. Khand, P.L. Pauson und W.E. Watts, J. Chem. Soc. C, (1968) 2257.