

DERIVATE DES BORABENZOLS

XV *. FRIEDEL–CRAFTS-ACETYLIERUNG VERSUS RINGGLIEDSUBSTITUTION AN TRICARBONYL(1-METHYLBORINATO)MANGAN

G.E. HERBERICH *, B. HESSNER und T.T. KHO

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. April 1980)

Summary

Tricarbonyl(1-methylborinato)manganese is obtained from $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2/\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ by ligand transfer reaction in 67% yield. Treatment with $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ affords product mixtures of (2-acetyl-1-methylborinato)tricarbonylmanganese and tricarbonyl(toluene)manganese cation. In CH_3NO_2 as solvent the acetyl derivative can be prepared in 80% yield.

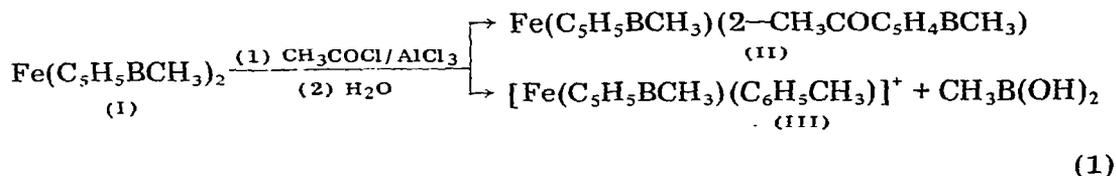
Zusammenfassung

Tricarbonyl(1-methylborinato)mangan wird aus $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2/\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ durch Ligandenübertragungsreaktion in 67% Ausbeute erhalten. Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ liefert Produktgemische von (2-Acetyl-1-methylborinato)tricarbonylmangan und Tricarbonyl(toluol)mangan-Kation. In CH_3NO_2 als Lösungsmittel kann das Acetyl-Derivat mit 80% Ausbeute dargestellt werden.

Das Ferrocen-Analogon $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2$ (I) lässt sich nach Ashe III et al. mit $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ in CH_2Cl_2 bei 0°C in sein 2-Acetyl-Derivat II (20% Ausbeute) überführen [2]. Nach unseren Befunden entsteht mit dem gleichen Reagens quantitativ das Ringgliedsstitutionsprodukt III (isoliert als $\text{III} \cdot (\text{PF}_6^-)$, 82% Ausbeute), wenn das Acetylierungsgemisch in reichlichem Überschuss ($\text{I}/\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ 1/4/4) eingesetzt wird; bei etwa äquivalenten Mengen ($\text{I}/\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ 1/1.05/1.05) finden wir neben unverbrauchtem Ausgangsmaterial in der organischen Phase II (20%) und in der wässrigen Phase III (50%)

* Für XIV. Mitteilung siehe Lit. 1.

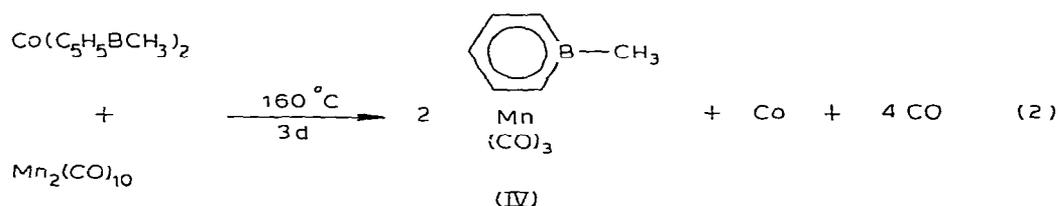
[3]. Die gemischten Komplexe $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) ergeben mit überschüssigem Acetylierungsmittel ebenfalls ausschliesslich das Ringgliedsubstitutionsprodukt $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)]^+$ [3].



Um zu einem besseren Verständnis dieser Reaktionen zu kommen, haben wir begonnen, das Verhalten weiterer (Borinato)metall-Komplexe zu untersuchen, und berichten hier über erste Ergebnisse.

Ergebnisse

Als Modellsystem wurde zunächst Tricarbonyl(1-methylborinato)mangan (IV) gewählt. Die Synthese von IV gelingt in Anlehnung an die bekannte Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ [4] durch Ligandenübertragung gemäss Gl. 2.



Man arbeitet in Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme) mit einem geringen Überschuss an $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Spuren von unumgesetztem $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2$ [5] werden durch Oxidation mit FeCl_3 [5] entfernt. Die Abtrennung vom Diglyme gelingt durch Phasentrennung gegen Pentan/Wasser. Unumgesetztes $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wird durch Behandlung mit n-Butylamin (vgl. Lit. 6) und HgCl_2 in eine chromatographisch abtrennbare Form gebracht. Das Produkt IV ist eine destillierbare, hellgelbe, luftbeständige Flüssigkeit. Nach den spektroskopischen Daten liegt erwartungsgemäss der gleiche Strukturtyp wie bei $(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ vor [4,7].

Tricarbonyl(1-methylborinato)mangan (IV) ist wenig reaktiv in Friedel-Crafts-Acetylierungsversuchen. Mit schwächeren Katalysatoren wie FeCl_3 , SnCl_4 und BBr_3 tritt bei Raumtemperatur in NMR-Experimenten keine Reaktion ein. Mit AlCl_3 erfolgen nebeneinander Acetylierung in 2-Stellung und Ringgliedsubstitution gemäss Gl. 3. Die 2-Stellung der Acetyl-Gruppe in V ergibt sich dabei sehr einfach aus dem ^1H - und dem ^{13}C -NMR-Spektrum von V.

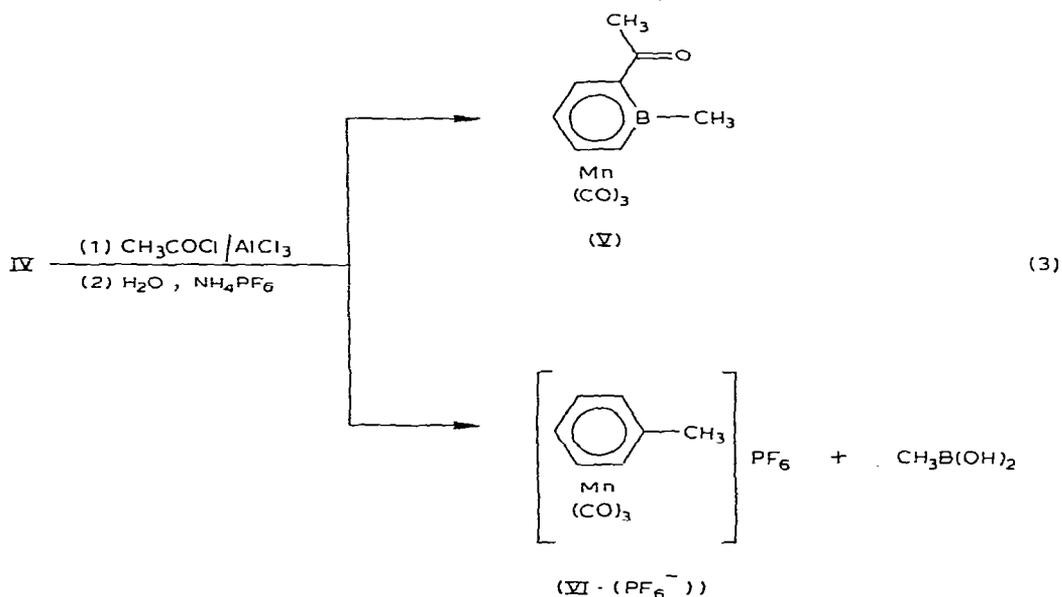
Die Ergebnisse von vier charakteristischen Experimenten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Das Acetylierungsprodukt V wird in CH_3NO_2 (Nr. 1, 2) mit 98% Selektivität gebildet und kann mit Ausbeuten von 80% dargestellt werden. In CH_2Cl_2 (Nr. 3, 4) beträgt die Selektivität noch 69–82%. Das Kation VI [8] der Ringgliedsubstitution bleibt in jedem Fall Nebenprodukt.

TABELLE 1
UMSETZUNGEN VON IV MIT $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$

| Nr. | IV/ $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ (g) (Stoffmengenverhältnis) | Solvens | Gesamtausbeute (%) | Produktverhältnis V/VI · (PF_6^-) |
|----------------|---|--------------------------|--------------------|---|
| 1 | 0.440/0.376/1.28 (1/2.5/5) | CH_3NO_2 | 78 | 98/2 |
| 2 | 0.512/0.87/1.49 (1/5/5) | CH_3NO_2 | 82 | 98/2 |
| 3 | 0.487/0.83/1.42 (1/5/5) | CH_2Cl_2 | 83 | 69/31 |
| 4 ^a | 0.445/1.52/2.58 (1/10/10) | CH_2Cl_2 | 83 | 82/18 |

^a Inverse Reaktionsführung: Zutropfen von IV in CH_2Cl_2 zu vorgelegtem $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ in CH_2Cl_2 .

Ganz im Gegensatz zu den eingangs erwähnten Befunden an (Borinato)eisen-

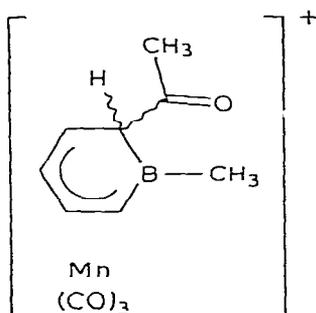


Komplexen kann die Ringliedsstitution nicht zur Hauptreaktion gemacht werden, indem das Acetylierungsagens vorgelegt wird und in grossem Überschuss eingesetzt wird (Nr. 4). Einmal isoliertes Acetyl-Derivat V kann weder durch erneute Behandlung mit $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$, noch durch Behandlung mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ in das Kation VI überführt werden. Demnach ist das Produktverhältnis IV/V das Ergebnis rein kinetischer Kontrolle.

Wir nehmen an, dass beide Produkte V und VI aus einem primären Zwischenprodukt VII (unbestimmter Stereochemie am C(6)) durch konkurrierende irreversible Folgeschritte, Deprotonierung zu V bzw. Umlagerung in Richtung VI, gebildet werden.

In basischeren und d.h. zugleich in reaktiveren Komplexen sollte der Deprotonierungsschritt reversibel werden, so dass unter genügend sauren Bedingungen nur noch die Ringliedsstitution zum Zuge kommt. Diese Situation dürfte

bei den eingangs erwähnten Umsetzungen von (Borinato)eisen-Komplexen mit



(VII)

einem reichlichen Überschuss von $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ vorliegen. Über Experimente zur Prüfung dieser Vorstellung werden wir demnächst berichten.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Luftausschluss mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von O_2 -Spuren befreit.

Tricarbonyl(1-methylborinato)mangan (IV)

0.94 g (3.9 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2$ [5] und 1.67 g (4.28 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ werden in 50 ml Bis(2-methoxyethyl)ether (Diglyme) 3 d bei 160°C Badtemperatur gerührt. Dann fügt man bei Raumtemperatur 0.29 g (1.8 mmol) FeCl_3 zu, rührt 1 h, filtriert durch eine Al_2O_3 -Schicht und wäscht mit Pentan bis zum farblosen Ablaufen nach. Das Filtrat wird mit 100 ml Pentan verdünnt und mit 100 ml H_2O ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 25 ml Pentan extrahiert; sodann werden die vereinigten Pentanlösungen dreimal mit je 100 ml H_2O gewaschen. Man filtriert durch Al_2O_3 und destilliert das Pentan bei Normaldruck (!) vorsichtig ab. Der Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 1.5 g (5.5 mmol) HgCl_2 und 8 ml n-Butylamin versetzt und 3 h gerührt (empfehlenswert: dünnschichtchromatographische Kontrolle). Man engt bei geringem Unterdruck auf ein Drittel ein, fügt Al_2O_3 zu und zieht die Lösungsmittel vollständig ab. Das so beladene Al_2O_3 wird auf eine Al_2O_3 -Säule (7% H_2O ; Säule: 2 cm weit, 50 cm lang) aufgebracht. Mit Pentan wird IV als erste Zone eluiert. Abdestillieren des Eluens und Destillation bei $45^\circ\text{C}/0.20$ mbar ergeben 1.20 g (67%) reines hellgelbes IV, Sdp. 222°C (kapillare Bestimmung, unkorrt.). Gef.: C, 47.11; H, 3.62; $\text{C}_9\text{H}_8\text{BMnO}_3$ ber.: C, 47.02; H, 3.51%.

Massenspektrum (70 eV): m/e ($I_{\text{rel.}}$) 230 (51; M^+), 202 (30; $-\text{CO}$), 174 (55; -2 CO), 146 (100; -3 CO), 120 (20; MnC_5H_5^+), 91 (47; $\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3^+$), 89 (27; $\text{C}_6\text{H}_6\text{B}^+$), 55 (67; Mn^+). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (τ -Werte (ppm), in Aceton- d_6 , gemessen bei 60 MHz gegen int. TMS): 3.88 dd(3-H, 5-H), 4.39 td(4-H), 5.77 dd(2-H, 6-H), 9.35 s (CH_3); J_{23} 9.7, J_{34} 6.7, J_{24} 1.5 Hz. $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum (in Aceton- d_6): δ +26.8 ppm gegen externes $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (δ -Werte (ppm)/Kopplungskonstanten (Hz), in Aceton- d_6): 223 s (br) (CO),

110.9 dd/¹J 159, ³J 9 (C(3), C(5)), 93.2 d (br)/¹J 168 (C(2), C(6)), 83.4 dt/¹J 174, ³J 9, 1.0 m, überlagert von TMS-Signal (BCH₃). $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (in n-Pentan): 2030, 1965, 1960 cm⁻¹.

Friedel–Crafts-Acetylierung von IV (Tabelle 1, Nr. 1)

Zu 440 mg (1.92 mmol) (C₅H₅BCH₃)Mn(CO)₃ in 10 ml CH₃NO₂ tropft man unter Rühren bei 0°C in 30 min 376 mg (4.79 mmol) CH₃COCl und 1.28 g (9.6 mmol) AlCl₃ in 10 ml CH₃NO₂ und rührt noch 2 h bei 0°C. Sodann tropft man unter Rühren bei 0°C in 0.5 h 15 ml H₂O zu. Man fügt 10 ml Et₂O zu, trennt die Phasen, extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 5 ml CH₂Cl₂ und die organische Phase zweimal mit je 5 ml H₂O.

(a) Man filtriert die vereinigten organischen Phasen durch Al₂O₃, wäscht zweimal mit je 10 ml CH₂Cl₂ nach, zieht die Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus 20 ml Pentan bei -80°C. Sublimation bei 50°C/10⁻⁵ bar gegen einen auf -15°C gekühlten Finger ergibt 401 mg (1.47 mmol, 76.5%) elementaranalytisch reines V als hellgelben, kristallinen Feststoff, Schmp. 38°C. Gef.: C, 48.39; H, 3.79. C₁₁H₁₀BMnO₄ ber.: C, 48.58; H, 3.71%.

Massenspektrum (70 eV): *m/e* (*I*_{rel.}) 272 (50; *M*⁺), 216 (65; -2 CO), 188 (100; -3 CO), 173 (41; 188 - CH₃), 146 (62; 188 - CH₃BO (!)), 70 (79; MnCH₃⁺), 55 (94; Mn⁺). ¹H-NMR-Spektrum (τ -Werte (ppm), in CD₂Cl₂, gemessen bei 60 MHz gegen int. TMS): 3.68 d (3-H), 3.92 m (5-H), 4.50 "t" (4-H), 5.58 d (6-H), *J*₃₄ ≈ *J*₄₅ 6.7, *J*₅₆ 9.7 Hz; 7.61 s (CH₃CO), 9.15 s (CH₃B). ¹¹B-NMR-Spektrum (in CD₂Cl₂): δ +30.0 ppm gegen externes Et₂O · BF₃. ¹³C-NMR-Spektrum (δ -Werte (ppm)/Kopplungskonstanten (Hz), in Aceton-*d*₆): 222 s (br) (Mn(CO)₃), 206 s (CH₃CO), 112.2 dd/¹J 159, ³J 7.5 (C(5)), 108.0 dd/¹J 168, ³J 7.5 (C(3)), 94.3 m (br) (C(6)), 82.4 dd/¹J 174, ³J 10 (C(4)), 30.9 q/¹J 128, (CH₃CO), 1.5 m (überlagert von TMS-Signal) (CH₃B). $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen (in n-Hexan): 2040, 1967 (br), 1680 cm⁻¹.

(b) Zu den vereinigten wässrigen Phasen tropft man eine gesättigte NH₄PF₆-Lösung und kühlt auf 0°C. Der feine Niederschlag wird abfiltriert, mit Et₂O gewaschen und trocken gesaugt. Umkristallisieren aus Aceton/Et₂O liefert 12.0 mg (0.032 mmol, 1.7%) elementaranalytisch reines [(C₆H₅CH₃)Mn(CO)₃]PF₆ (VI · (PF₆⁻)) [9], Zers. ≥242°C.

Dank

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

Literatur

- 1 G.E. Herberich, W. Koch und H. Lueken, *J. Organometal. Chem.*, 160 (1978) 17.
- 2 A.J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann und J. Bastide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6865.
- 3 G.E. Herberich und K. Carsten, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) C1.
- 4 G.E. Herberich und H.J. Becker, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 817; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 12 (1973) 764.
- 5 G.E. Herberich und G. Greiss, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3413.
- 6 W. Hieber, W. Beck und G. Zeitler, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 364.
- 7 G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3786.
- 8 G. Winkhaus, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3807.
- 9 P. Bachmann, K.-R. Repp und H. Singer, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 471.