

Preliminary communication

EINE NEUE SYNTHESE VON 1,4-DIBORA-2,5-CYCLOHEXADIENEN

G.E. HERBERICH* und B. HESSNER

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

(Eingegangen den 1. September 1978)

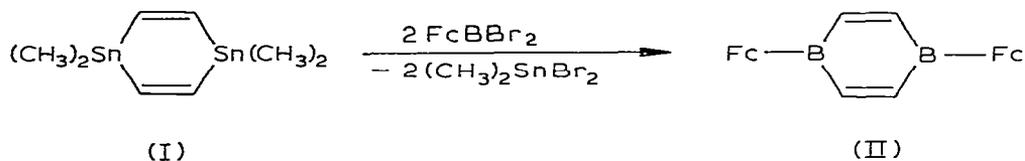
Summary

Treatment of 1,1,4,4-tetramethyl-1,4-distanna-2,5-cyclohexadiene with organoboron dihalides or boron trihalides generally leads to organoboron polymers and $(\text{CH}_3)_2\text{SnX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Ferrocenyldibromoborane, FcBBr_2 ($\text{Fc} = (\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)$), reacts atypically with formation of $\text{FcB}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BFc}$, which on controlled methanolysis affords $\text{CH}_3\text{OB}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BOCH}_3$. The new 1,4-dibora-2,5-cyclohexadienes are characterized as nickel complexes $\text{Ni}[\text{FcB}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BFc}](\text{CO})_2$ and $\text{Ni}[\text{CH}_3\text{OB}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BOCH}_3]_2$, respectively.

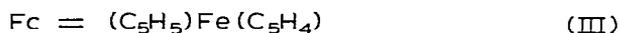
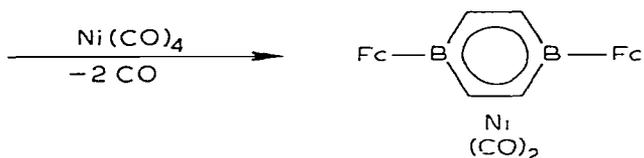
1,4-Dibora-2,5-cyclohexadiene sind bisher ausschliesslich nach dem von Timms entwickelten Verfahren der Kokondensation von Bormonohalogeniden (BF und BCl) mit Acetylenen (C_2H_2 , $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$ und $\text{CH}_3\text{C}_2\text{CH}_3$) zugänglich [1–3]. Von $\text{FB}(\text{CH}_3\text{C}=\text{CCH}_3)_2\text{BF}$ sind fünf Übergangsmetallkomplexe beschrieben worden [4, 5].

Die jüngst geglückte Synthese von 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-distanna-2,5-cyclohexadien (I) [6] schien die Möglichkeit zu eröffnen, durch Umsetzung mit Organobordihalogeniden und Bortrihalogeniden zum 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-System zu gelangen. Nach dem gleichen allgemeinen Syntheseprinzip (vgl. Beispiele in Ref. 7) haben wir aus den Ringverbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{E}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ mit $\text{E} = \text{C}, \text{Si}$ die entsprechenden 1-Bora-2,5-cyclohexadiene dargestellt [8]. Der Dizinn-Heterocyclus I mit $\text{E} = \text{Sn}$ reagiert jedoch mit CH_3BBr_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$, BBr_3 und BCl_3 ab -80°C und mit $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BCl}_2$ beim Erwärmen zu nicht näher charakterisierten ungesättigten Organoborpolymeren; gleichzeitig entsteht quantitativ $(\text{CH}_3)_2\text{SnX}_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br .

Ferrocenyldibromboran, bequem aus Ferrocen und Bortribromid zugänglich [9], verhält sich dagegen atypisch. Umsetzung mit I in CS_2 liefert gemäss Gl. 1 glatt den erwünschten Bor-Heterocyclus II; $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sind keine Nebenprodukte erkennbar.



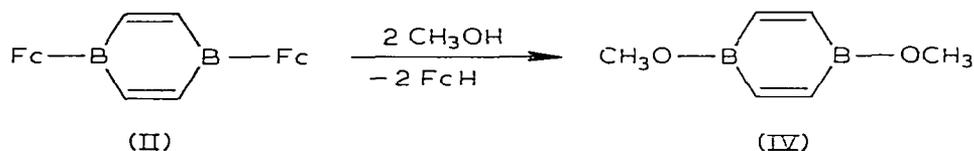
(1)



Die Darstellung des gemischten Bor–Zinn-Heterocyclus $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{-BFc}$ durch einseitige Ringgliedsubstitution gelang nicht. Ansätze entsprechender Stöchiometrie ergeben II neben unumgesetztem I.

II ist ein tiefvioletter Feststoff, der im Vergleich zu Verbindungen vom Phenyldivinylboran-Typ (vgl. Beispiele in Ref. 8) relativ reaktionsträge ist. Reaktionen mit Luft, Wasser und Methanol verlaufen bei Raumtemperatur langsam. Gleichwohl konnte II nicht analysenrein erhalten werden. Zur Charakterisierung wurde mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ umgesetzt. Dabei bildet sich bei Raumtemperatur gemäss Gl. 1 unter spontaner CO–Entwicklung der Nickeldicarbonyl-Komplex III, welcher als gut kristallisierender, luftbeständiger, dunkelroter Feststoff isoliert wird.

Mit Methanol reagiert das Diferrocenyl-Derivat II gemäss Gl. 2 unter Ferrocen-Abspaltung zum farblosen, im Vakuum destillierbaren Dimethoxy-Derivat IV. Dieses wurde zur Charakterisierung wieder mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ umgesetzt. Nach spontaner Gasentwicklung bei Raumtemperatur und anschliessendem Erwärmen auf 80°C erhält man gemäss Gl. 2 den luftbeständigen, honiggelben, kristallinen Nickel-Komplex V.



(2)

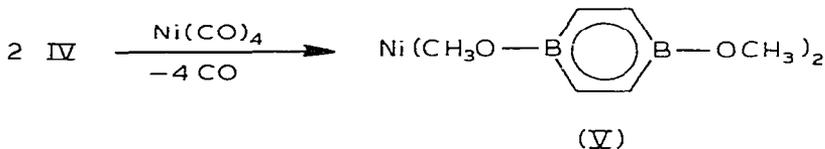


TABELLE 1
 ^1H UND ^{11}B -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN II—V^a

Verbindung	Substituent am B-Atom						^{11}B -Resonanz
	$\text{C}_4\text{H}_4\text{P}_2$ -Ring	2-H, 5-H	3-H, 4-H	C_5H_5	CH_3O		
$\text{FeB}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BFc}$ (II)	2,92 s	5,22m	5,47m	6,00s	—	—	40,9 (in CS_2)
$[\text{FeB}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BFc}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ (III)	3,74 s	—	5,55 ^b s	6,06s	—	—	31 (in Toluol)
$\text{CH}_3\text{OB}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BOCH}_3$ (IV)	3,16 s	—	—	—	6,20s	—	35 ^b
$\text{Ni}[\text{CH}_3\text{OB}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BOCH}_3]_2$ (V)	4,66 s	—	—	—	6,37s	—	29,5 (in CS_2)

^a ^1H -NMR-Spektren: τ -Werte (ppm), gemessen in CS_2 gegen internes TMS; ^{11}B -Resonanzen: δ -Werte (ppm), gemessen gegen externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. ^bIm Reaktionsgemisch der Methanolyse von II in Mesitylen.

Die Konstitution der neuen Verbindungen II–V folgt unmittelbar aus ihren ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten (Tabelle 1). Bemerkenswert ist die bei vergleichsweise hohem Feld liegende ^{11}B -Resonanz von II, die ebenso wie die tiefviolette Farbe von II auf eine starke Wechselwirkung der Ferrocenyl-Substituenten mit dem $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2$ -Ring hinweist. Die relativ tiefe Lage der ^1H -Signale der olefinischen Protonen in den Komplexen III und V muss als Folge cyclischer Konjugation in den Liganden gedeutet werden. Die Lage der ^{11}B -Resonanzen in III und V ist mit η^6 -Strukturen vereinbar, die an $\text{FB}(\text{CH}_3\text{C}=\text{CCH}_3)_2\text{BF}$ -Komplexen bereits röntgenographisch nachgewiesen worden sind [4, 5].

Wir haben bisher keine Methode gefunden, die Ferrocenyl-Substituenten aus Komplexen des Liganden II zu entfernen. Dagegen lassen sich die CH_3O -Gruppen in Komplexen des Liganden IV leicht substituieren, so dass z. B. V mit $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ in Hexan in den Komplex $\text{Ni}[\text{CH}_3\text{B}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BCH}_3]_2$ übergeführt werden konnte. Über diese Experimente wird später ausführlich zu berichten sein.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Luftausschluss mit Stickstoff als Schutzgas und mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

1,4-Diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien (II). Zu 2.10 g (6.0 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ (I) [6] in 10 ml CS_2 werden unter Rühren in 4 h bei 0°C 4.30 g (12.1 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{BBr}_2)$ [9] in 20 ml CS_2 zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, dann das Lösungsmittel abgezogen und die Hauptmenge des $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ bei 40°C und 10^{-2} Torr entfernt. Der Rückstand wird auf eine Fritte überführt und mit 50 ml Pentan gewaschen. Trocknen im Hochvakuum liefert 2.20 g (ca. 5 mmol) rohes II.

Dicarbonyl(1,4-diferrocenyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)nickel (III). 1.10 g rohes II werden unter Rühren in 20 ml Toluol suspendiert und mit 1.70 g (10 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 5 ml Toluol versetzt, wobei sofort Gasentwicklung einsetzt und die violette Farbe der Suspension nach Rot umschlägt. Nach 0.5 h wird alles Flüchtige bei 10^{-2} Torr abgezogen. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, auf Al_2O_3 (zur Chromatographie, mit 4% H_2O desaktiviert) aufgezogen und an Al_2O_3 (mit 4% H_2O desaktiviert; Säule: 40 cm lang, 2 cm weit) chromatographiert. Die erste mit Pentan wandernde Zone enthält Spuren von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und wird verworfen. Mit Pentan/ CH_2Cl_2 -Gemisch (9/1) eluiert man als zweite Zone III. Weiteres Eluieren mit CH_2Cl_2 liefert als dritte Zone Spuren von $\text{Ni}[\text{FcB}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{BFc}]_2$. Einengen der zweiten Zone und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 oder Toluol liefert 0.70 g (1.26 mmol, 42% bezogen auf I) dunkelrote, nadelige Kristalle von III. Zers. $\geq 180^\circ\text{C}$. Gef. C, 56.20; H, 4.19; B, 3.78; Ni 10.39. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{NiO}_2$ ber. C, 55.92; H, 3.97; B, 3.87; Ni, 10.51%. MS (70 eV): m/e ($I_{\text{rel.}}$) 558 (10; M^+), 502 (19; $M^+ - 2\text{CO}$), 251 (13; $M^{2+} - 2\text{CO}$), 186 (100; $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}^+$). $\nu(\text{CO})$ -Banden (in KBr): 2060, 2030 cm^{-1} .

1,4-Dimethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien (IV) und Bis(1,4-dimethoxy-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien)nickel (V). Zu 1.10 g rohem II, suspendiert in 10 ml Toluol, tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren in 1 h 0.20 ml (5 mmol) CH_3OH in 10 ml Toluol. Dabei bildet sich eine klare orangefarbene Lösung von IV und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Zur Komplexbildung gibt man 1.70 g (10 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 5 ml Toluol zu und erwärmt nach dem Abklingen der heftigen Gasentwicklung

1 h auf 80°C. Sodann wird alles Flüchtige bei 20°C und 10^{-2} Torr abgezogen. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und an Al_2O_3 (mit 7% H_2O deaktiviert; Säule: 40 cm lang, 2 cm weit) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 wird als erste Zone $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ eluiert. Mit CH_2Cl_2 / CH_3OH -Gemisch (19/1) erhält man als zweite Zone V. Einengen und Kristallisation aus Pentan liefert 0.25 g (0.76 mmol, 50% bezogen auf I) honiggelbe Nadeln von V. Schmp. 76–77°C. Gef. C, 43.49; H, 5.93; B, 13.08; Ni, 17.92. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{B}_4\text{NiO}_4$ ber. C, 43.64; H, 6.10; B, 13.09; Ni, 17.78%. MS (70 eV): m/e ($I_{\text{rel.}}$) 330 (92; M^+), 194 (100; NiL^+ mit $L = \text{IV}$).

Dank

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

Literatur

- 1 P.L. Timms, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 4585.
- 2 P.L. Timms, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 14 (1972) 121.
- 3 P.L. Timms, Acc. Chem. Res., 6 (1973) 118.
- 4 P.S. Maddren, A. Modinos, P.L. Timms und P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1975) 1272.
- 5 J.A.K. Howard, I.W. Kerr und P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1975) 2466.
- 6 G.E. Herberich und B. Hessner, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 180.
- 7 J.Y. Corey, Advan. Organometal. Chem., 13 (1975) 139.
- 8 G.E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber., 110 (1977) 760.
- 9 T. Renk, W. Ruf und W. Siebert, J. Organometal. Chem., 120 (1976) 1.