

(η^5 -DIVINYLBORAN)METALL-KOMPLEXE VON RUTHENIUM UND RHODIUM

G.E. HERBERICH* und G. PAMPALONI *

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

(Eingegangen den 11. Juni 1982)

Summary

The new complexes $\text{Ru}(\text{CO})_3[\eta^5\text{-(C}_2\text{H}_3)_2\text{BCl}]$ and $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Rh}[\eta^5\text{-(C}_2\text{H}_3)_2\text{-BX}]$ with $\text{X} = \text{OCH}_3$, CH_3 and C_6H_5 are described.

Zusammenfassung

Die neuen Komplexe $\text{Ru}(\text{CO})_3[\eta^5\text{-(C}_2\text{H}_3)_2\text{BCl}]$ und $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Rh}[\eta^5\text{-(C}_2\text{H}_3)_2\text{BX}]$ mit $\text{X} = \text{OCH}_3$, CH_3 und C_6H_5 werden beschrieben.

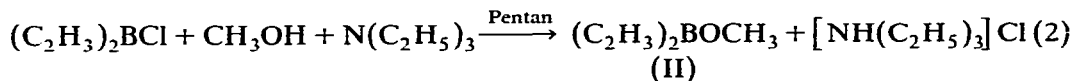
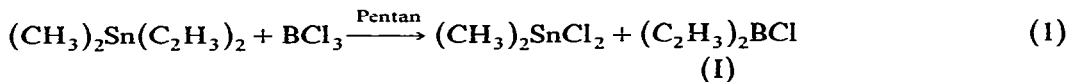
Acyclische Divinylborane können als η^5 -Liganden Übergangsmetall-Komplexe bilden. Dies ist bisher mit Beispielen der Reihen $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CoL}$ (mit $\text{L} = \text{Divinylboran-Derivat}$) gezeigt worden [1,2]. Während in den Jahren seit 1977 eine Vielfalt von Komplexen mit cyclischen Liganden vom Divinylboran-Typ beschrieben worden ist [3,4] (und in Ref. 4 zitierte Arbeiten), waren unsere Versuche, weitere Komplexe acyclischer Divinylborane darzustellen, nur in wenigen Fällen erfolgreich. Wir berichteten hier über einige Verbindungen der Reihen $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{L}$ und $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{RhL}$.

Ergebnisse

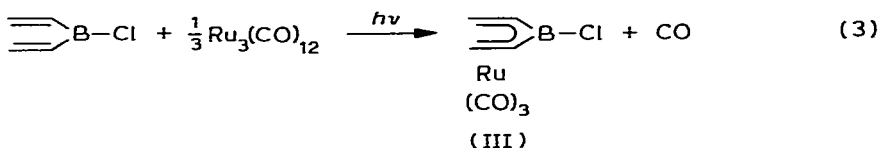
Von den bekannten Divinylboran-Derivaten $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{BX}$ ist Chlordivinylboran (I) [5–7] als Ausgangsmaterial besonders geeignet, weil Lösungen von I in Pentan sehr bequem aus $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3)_2$ und BCl_3 gemäss Gl.1 erhalten werden können [2]. Weitere Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen von $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gemäss Gl.2 macht auch Methoxydivinylboran (II) [8] in verdünnter Lösung bequem zugänglich [9]; dabei ist zu beachten, dass II stark zu Polymerisation neigt, so dass

* Jetzige Anschrift: Dr. G. Pampaloni, Istituto di Chimica Generale, Università di Pisa, Via Risorgimento, 35, I-56100 Pisa (Italien).

Lösungen von II weder konzentriert, noch längere Zeit aufbewahrt werden können [8].

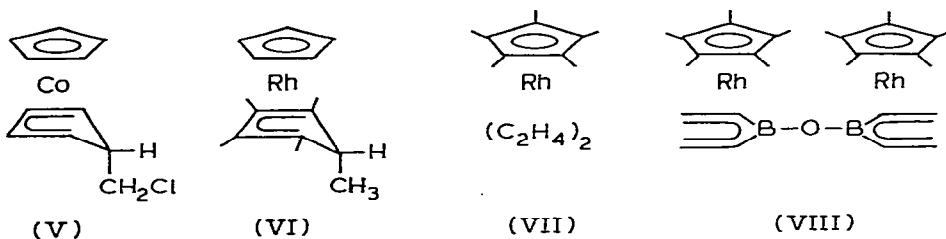
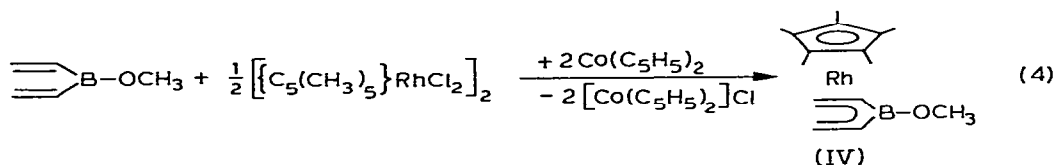


Chlordivinylboran (I) ergibt beim Bestrahlen mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Pentan/Diethylether-Gemisch nach Gl.3 den neuen Komplex $\text{Ru}(\text{CO})_3[\eta^5-(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{BCl}]$ (III), der sich aufgrund seiner vorzüglichen Kristallisationsneigung in 30% Ausbeute analysenrein von den nicht identifizierten Nebenprodukten abtrennen lässt. Diese Darstellung schliesst sich eng an die früher beschriebenen Synthesen von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^5-(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{BCl}]$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\eta^5-(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{BCl}]$ an [2]. Derivatisierungen von III wurden nicht versucht.

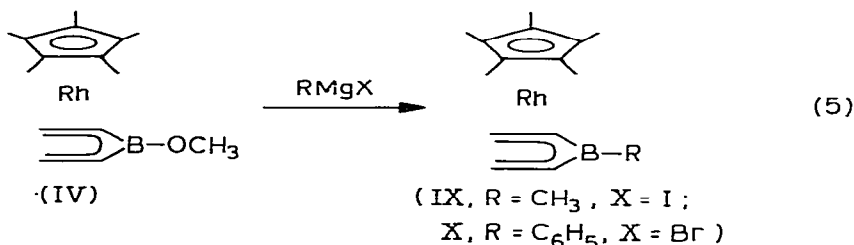


Methoxydivinylboran (II) liefert mit $[(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{RhCl}_2]_2$ durch reduzierende Komplexierung mit $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Pentan/ CH_2Cl_2 -Gemisch nach Gl.4 den Rhodium-Komplex $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Rh}[\eta^5-(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{BOCH}_3]$ (IV). Die Randbedingungen dieser Umsetzung sind in mehrfacher Hinsicht nicht trivial. Wegen der hohen Reaktivität der Divinylborane müssen protische und Lewis-basische Lösungsmittel und Reaktionsteilnehmer vermieden werden. Cobaltocen ist in dieser Hinsicht ein ideales Reduktionsmittel und von uns in verwandten Systemen schon mehrfach mit Erfolg eingesetzt worden [4,10,11], insbesondere zuerst im System $[(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{RhCl}_2]_2/1\text{-Phenyl-4,5-dihydro-1H-borepin}/\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ [10]. Im vorliegenden Fall wurden als Nebenprodukte der Cobalt-Komplex V [12] und in einigen Versuchen der Rhodium-Komplex VI [13] gefunden. Die Bildung von V und vermutlich auch von VI wird begünstigt, wenn durch niedrige Reaktionstemperatur (-20°C) und rasches Zugeben des Reduktionsmittels höhere Konzentrationen an $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im Reaktionsgemisch auftreten. Umgekehrt lässt sich die Bildung dieser Nebenprodukte durch langsames Zutropfen einer Cobaltocen-Lösung bei Raumtemperatur fast völlig vermeiden. Die Chlormethyl-Verbindung V entsteht damit übrigens unter Bedingungen, unter denen die Reaktion von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit CH_2Cl_2 allein vernachlässigbar langsam ist [12].

Die Bedingungen der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sind kritisch. Die Zielverbindung IV wird an Al_2O_3 (sauer, 7% H_2O) auch noch bei -40°C glatt zum Bis(ethylen)rhodium-Komplex VII [13] hydrolysiert. Am milderen Silica-Gel kommt es bei -40°C in mehr oder minder grossem Umfang zu einer hydrolytischen Abspaltung der Methoxy-Gruppe in IV, so dass dann die Methoxy-Verbindung IV und das B-O-B-verknüpfte Kondensat VIII nebeneinander eluiert werden. Bei noch tieferen Temperaturen (Kühlbadtemperatur -60°C) wird auch diese Reaktion unterbunden, so dass die Zielverbindung IV rein isoliert werden kann.



Der Methoxy-Komplex IV kann durch nucleophile Substitution am Bor leicht derivatisiert werden. Ganz allgemein können ja in Übergangsmetall-Komplexen von B-C-Liganden und verwandten Systemen polare Substituenten am Bor nucleophil substituiert werden; dies ist z.B. an Übergangsmetall-Komplexen von Δ^3 -1,2,5-Thia-diborolenen [14], 1,4-Dibora-2,5-cyclohexadienen [15] und Divinylboranen [2] gezeigt worden. Ganz entsprechend reagiert die Methoxy-Verbindung IV mit Grignard-Verbindungen nach Gl.5 zum Methyldivinylboran-Komplex IX und zum Phenyldivinylboran-Komplex X. Diese Substitutionen erfolgen glatt, und die Produkte IX und X sind einfacher als die Vorstufe IV erhältlich.



Die neuen Verbindungen III, IV, IX und X wurden durch C,H-Analysen, NMR-Spektren (Tabelle 1) und Massenspektren charakterisiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen das charakteristische einfache Muster von $(\eta^5\text{-Divinylboran})$ metall-Gruppierungen [1]. Das Vorliegen von Bor-Metall-Bindungen folgt direkt auch aus der Lage der ^{11}B -Resonanzen, die ganz der Erwartung entspricht [3,4].

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft mit Stickstoff als Schutzgas und mit absolutierten, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

1. Tricarbonyl(chlordivinylboran)ruthenium (III)

Eine Lösung von Chlordivinylboran in 20 ml Pentan, in bekannter Weise aus 1.6 ml (20 mmol) BCl_3 und 3.14 ml (20 mmol) Dimethyldivinylstannan [16,17] hergestellt [2], wird zu einer Suspension von 1.48 g (2.31 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 150 ml Et_2O

TABELLE 1
NMR-DATEN DER DIVINYLBORAN-KOMPLEXE

Komplex	$\delta(^{11}\text{B})^a$	1-H ^b (¹ J ¹¹) ^c	2-H ^{syn} (J _{1,2s})	2-H ^{anti} (J _{1,2a})	Sonstige Gruppen
$\text{Ru}(\text{CO})_3[\eta^5\text{-}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}]$ (III)	27.7	4.51 (2H) "t" (12.6)	2.28 (2H) d (12.0)	0.70 (2H) d (14.0)	
$[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Rh}[\eta^5\text{-}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BOCH}_3]$ (IV)	25.7	3.30 (2H) "t" (12.0)	2.76 (2H) d (12.0)	1.65 (2H) d (13.0)	1.65 (15H) s
$[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Rh}[\eta^5\text{-}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCH}_3]$ (IX)	23.6	3.42 (2H) "t" (12.0)	2.78 (2H) d (12.0)	1.70 (2H) d (13.5)	1.58 (15H) s
$[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Rh}[\eta^5\text{-}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BC}_6\text{H}_5]$ (X)	21.3	3.96 (2H) "t" (11.8)	2.90 (2H) d (11.5)	1.90 (2H) d (13.0)	1.46 (15H) s
					8.0 (2H) m
					7.35 (3H) m

^a Gemessen in C_6D_6 gegen ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. ^b δ -Werte, gemessen in C_6D_6 gegen int. TMS. ^c Kopplungskonstanten (Hz), ¹J¹¹ = $\frac{1}{2}(J_{1,2s} + J_{1,2a})$.

hinzugefügt. Man bestrahlt unter Wasserkühlung (16°C) mit einer Mitteldruckquecksilberdampfampe (150 W), bis die anfangs schnelle Gasentwicklung sehr langsam wird (ca. 7 h, 80–85% des berechneten Volumens). Man filtriert unumgesetztes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.45 g) ab, zieht alles Flüchtige im Vakuum (zuletzt bis 10^{-6} bar) ab und nimmt den öligen Rückstand in möglichst wenig CH_2Cl_2 auf. Kristallisation bei -30°C liefert restliches $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.07 g), von dem man dekantiert. Kristallisation bei -78°C liefert dann 0.385 g (1.35 mmol; 30%, bezogen auf umgesetztes $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) blassgelbe analysenreine Kristalle, Schmp. $94\text{--}96^\circ\text{C}$, Zers. $180\text{--}185^\circ\text{C}$. Gef.: C, 29.27; H, 2.25; $\text{C}_7\text{H}_6\text{BClO}_3\text{Ru}$ ber.: C, 29.45; H, 2.12%. IR(CH_2Cl_2): 2083s, 2028s, 2012s cm^{-1} . MS: m/e 286 (66; M^+), 258 (98; $M - \text{CO}$), 230 (88; $M - 2\text{CO}$), 202 (100; $M - 3\text{CO}$), 176 (83; $202 - \text{C}_2\text{H}_2$), 166 (84; $202 - \text{HCl}$), 102 (75; Ru^+), dazu Abspaltungen von H_2 .

2. (Methoxydivinylboran)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium (IV)

Eine Lösung von Chlordivinylboran in 20 ml Pentan, aus 1.0 ml (12 mmol) BCl_3 und 1.88 ml (12 mmol) Dimethyldivinylstannan [16,17] hergestellt [2], wird bei -78°C unter Rühren mit einem Gemisch von 0.48 ml (12 mmol) CH_3OH und 1.66 ml (12 mmol) Triethylamin in 5 ml Pentan versetzt; dabei fällt augenblicklich Triethylammonium-chlorid aus. Die so erhaltene Lösung von II wird bei Raumtemperatur in ein Schlenkrohr mit 2.95 g (4.77 mmol) $[\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\}\text{RhCl}_2]_2$ [18,19] und 25 ml CH_2Cl_2 filtriert. Sodann tropft man unter kräftigem Rühren im Verlauf von 4 h eine Lösung von 3.66 g (19.4 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 40 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur zu und rührt noch 14 h weiter. Abziehen des Solvens im Vakuum und Extraktion mit Pentan (3×25 ml) liefert eine rote Lösung, die auf 5 ml eingengt und dann an Silica-Gel (Säule: 2 cm weit, 50 cm lang) bei ca. -60°C (Kühlbadtemperatur des Umlaufthermostats) chromatographiert wird. Mit Pentan als Eluens erhält man eine erste, rote Zone mit 0.08 g Chlormethyl-Komplex V [12], identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum. Mit Pentan/Diethylether-Gemisch (1/1) wird eine zweite orangefarbene Zone eluiert, aus der durch Einengen und Kristallisation aus Pentan 0.67 g und durch Abziehen des Solvens und Sublimation bei $40^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar weitere 0.10 g (zusammen 2.30 mmol; 24% bezogen auf Rh) tiefgelbe analysenreine Kristalle isoliert werden; Schmp. $77\text{--}80^\circ\text{C}$. Gef.: C, 53.80; H, 7.31; $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{BORh}$ ber.: C, 53.93; H, 7.24%. MS: m/e 334 (100; M^+).

3. Abbaureaktionen von IV

(a) Ein Ansatz nach Vorschrift 2 wurde mit Pentan an Al_2O_3 (sauer, mit 7% H_2O deaktiviert) bei -40°C chromatographiert. Als zweite Zone wurde $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{-Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (VII) mit Pentan eluiert, mit 25% Ausbeute isoliert und durch Schmelzpunkt, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und MS identifiziert.

(b) Ein Ansatz nach Vorschrift 2 wurde an Silica-Gel bei -40°C chromatographiert. Als zweite Zone wurde eine gelbe Zone beobachtet, die in zwei Fraktionen aufgefangen wurde. Die erste Fraktion (mit Pentan/ Et_2O -Gemisch (5/1) eluiert) enthielt ein Gemisch von IV und VIII. Die zweite Fraktion (mit Pentan/ Et_2O -Gemisch (2/1)) lieferte durch Einengen und Kristallisation 60 mg gelbe Kristalle von reinem Zweikern-Komplex VIII; Schmp. 120°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$

(C₆D₆): 3.75 (4H) "t" (12 Hz), 2.6 (4H) d (11.5 Hz), 1.6 (4H) d (eine Komponente verdeckt), 1.5 (30H) s. MS: *m/e* 622 (27; M⁺), 238 (100; Rh[C₅(CH₃)₅]⁺).

4. (Pentamethylcyclopentadienyl)(methyldivinylboran)rhodium (IX)

Zu einer Lösung von rohem Methoxydivinylboran-Komplex IV in 10 ml Diethylether, dargestellt aus 3.13 g (5.06 mmol) [(C₅(CH₃)₅)RhCl₂]₂ nach Vorschrift 2 (wobei das Rohprodukt nicht in Pentan, sondern in Et₂O aufgenommen wird), tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 4 mmol CH₃MgI in 4 ml Et₂O im Verlauf von 1 h bei Raumtemperatur, wobei augenblicklich eine Fällung zu beobachten ist. Man rührt noch 1 h, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab, extrahiert den Rückstand dreimal mit je 25 ml Pentan, konzentriert die vereinigten Extrakte auf 5 ml und chromatographiert bei -20°C an Al₂O₃ (sauer, mit 7% H₂O desaktiviert; Säule: 2 cm weit, 50 cm lang). Die erste, rote Zone wird verworfen. Die zweite, gelbe Zone wird mit Pentan/CH₂Cl₂-Gemisch (50/1) eluiert und ergibt nach dem Abziehen des Eluens und Kristallisation aus Pentan bei -78°C 0.90 g (2.83 mmol; 28%, bezogen auf Rh) gelbe analysenreine Kristalle; Schmp. 77-80°C. Gef.: C, 56.72; H, 7.46; C₁₅H₂₄BRh ber.: C, 56.64; H, 7.61%. MS: *m/e* 318 (93; M⁺), 238 (100; Rh[C₅(CH₃)₅]⁺).

5. (Pentamethylcyclopentadienyl)(phenyldivinylboran)rhodium (X)

Zu einer Lösung von rohem Methoxydivinylboran-Komplex IV in 10 ml Et₂O, dargestellt aus 2.19 g (3.54 mmol) [(C₅(CH₃)₅)RhCl₂]₂ nach Vorschrift 2, tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 3 mmol PhMgBr in 5 ml Et₂O im Verlauf von 1 h bei Raumtemperatur. Man rührt noch 14 h, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab, extrahiert den Rückstand fünfmal mit je 5 ml Pentan, konzentriert die vereinigten Extrakte auf 5 ml und chromatographiert wie in Vorschrift 4. Die Produktzone wird mit Pentan/CH₂Cl₂-Gemisch (20/1) eluiert und ergibt nach dem Abziehen des Eluens und Kristallisation aus Pentan/Et₂O bei -78°C 0.45 g (1.18 mmol; 17%, bezogen auf Rh) gelbe analysenreine Kristalle; Schmp. 152°C (Zers.). Gef.: C, 63.30; H, 7.01; C₂₀H₂₆BRh ber.: C, 63.19; H, 6.89%. MS: *m/e* 380 (100; M⁺), 352 (27; M - C₂H₄), 302 (29; M - C₆H₆), 238 (91; Rh[C₅(CH₃)₅]⁺).

Dank

Diese Arbeit wurde durch den Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen durch Personal- und Sachmittel grosszügig gefördert.

Literatur

- 1 G.E. Herberich und H. Müller, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 937.
- 2 G.E. Herberich, E.A. Mintz und H. Müller, *J. Organometal. Chem.*, 187 (1980) 17.
- 3 G.E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Koelle, G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 760.
- 4 G.E. Herberich, M. Thönnessen und D. Schmitz, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 27.
- 5 F.E. Brinckmann und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6218.
- 6 L.W. Hall, J.D. Odom und P.D. Ellis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4527.
- 7 J.D. Odom, A.J. Zozulin, S.A. Johnston, J.R. Durig, S. Riethmiller und E.J. Stampf, *J. Organometal. Chem.*, 201 (1980) 351.
- 8 D.S. Matteson, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 275.

- 9 G.E. Herberich und E.A. Mintz, unveröffentlicht.
- 10 W.-D.H. Beiersdorf, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1977.
- 11 G.E. Herberich und B. Hessner, Z. Naturforsch., B34 (1979) 638.
- 12 G.E. Herberich, E. Bauer und J. Schwarzer, J. Organometal. Chem., 17 (1969) 445.
- 13 K. Moseley, J.W. Kang und P.M. Maitlis, J. Chem. Soc. A, (1970) 2875.
- 14 W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger und C. Krüger, J. Organometal. Chem., 131 (1977) 1.
- 15 G.E. Herberich und B. Hessner, Chem. Ber., im Druck.
- 16 D. Seyferth und F.G.A. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 515.
- 17 S.D. Rosenberg, A.J. Gibbons, Jr. und H.E. Ramsden, J. Amer. Chem. Soc., 79 (1957) 2137.
- 18 J.W. Kang, K. Moseley und P.M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 5970.
- 19 B.L. Booth, R.N. Haszeldine und M. Hill, J. Chem. Soc., (1969) 1299.