

## Derivate des Borols

### XIV \*. Die dehydrierende Komplexierung von Borolenen mit (Cyclopentadienyl)nickel-Verbindungen

G.E. Herberich \*, I. Hausmann, B. Hessner und M. Negele

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

(Eingegangen den 27. Juni 1988)

#### Abstract

The nickel complexes  $\text{NiCp}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cp}$ , and  $\text{NiCp}(\text{C}_5\text{H}_7)$  react with borolenes (1-phenyl-2-borolene, 1-phenyl-3-borolene, 1-methyl-2-borolene) at  $120^\circ\text{C}$  to give the 34e triple-decked complexes  $\mu\text{-(C}_4\text{H}_4\text{BR)(NiCp)}_2$  Va (R = Ph) and Vb (R = Me). An intermediate  $\text{NiCp}(\text{C}_4\text{H}_5\text{BPh})$  with a bora-3-cyclopenten-2-yl ligand is found at  $80^\circ\text{C}$ . At  $170^\circ\text{C}$   $\mu\text{-(C}_4\text{H}_4\text{BPh)(NiCp)}_2$  slowly decomposes to form the known bis(ligand) complex  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})_2$ . Va can also be made from  $\text{NiCp}(\text{COD})$  and borole ammonia  $\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh} \cdot \text{NH}_3$ .

#### Zusammenfassung

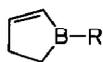
Die Nickel-Komplexe  $\text{NiCp}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cp}$  und  $\text{NiCp}(\text{C}_5\text{H}_7)$  reagieren mit Borolenen (1-Phenyl-2-borolen, 1-Phenyl-3-borolen, 1-Methyl-2-borolen) bei  $120^\circ\text{C}$  unter Bildung der 34e-Tripeldeckerkomplexe  $\mu\text{-(C}_4\text{H}_4\text{BR)(NiCp)}_2$  Va (R = Ph) und Vb (R = Me). Eine Zwischenstufe  $\text{NiCp}(\text{C}_4\text{H}_5\text{BPh})$  mit einem Bora-3-cyclopenten-2-yl-Liganden wird bei  $80^\circ\text{C}$  gefunden. Bei  $170^\circ\text{C}$  zerfällt  $\mu\text{-(C}_4\text{H}_4\text{BPh)(NiCp)}_2$  langsam unter Bildung des bekannten Bis(ligand)-Komplexes  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})_2$ . Va kann auch aus  $\text{NiCp}(\text{COD})$  und Borol-Ammoniak  $\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh} \cdot \text{NH}_3$  dargestellt werden.

---

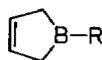
( $\eta^5$ -Borol)metall-Komplexe können, wie wir in den vorangegangenen Arbeiten dieser Reihe gezeigt haben, besonders effizient durch dehydrierende Komplexierung von 2-Borolenen I und 3-Borolenen II [2] dargestellt werden [3–5]. Wir berichten

\* Für XIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

hier über dehydrierende Komplezierungen mit (Cyclopentadienyl)nickel-Verbindungen.



(I)



(II)

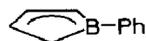
(a: R = Ph; b: R = Me)

### Präparative Ergebnisse

Nickelocen III reagiert mit 1-Phenyl-3-borolen (IIa) konsekutiv zu drei borhaltigen Komplexen: dem Sandwich-Komplex IV, dem 34e-Tripeldecker-Komplex Va und dem Bis(ligand)-Komplex VI. Als Nebenprodukt wird das Hydrierungsprodukt des Nickelocens, CpNi(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>) (VII), [6] gefunden.



Ni



(IV)



Ni



Ni



(V)



Ni



(VI)

Daß IV Zwischenprodukt ist, folgt zum einen aus der zeitlichen Entwicklung des Reaktionsgemischs. Die höchsten Ausbeuten an IV treten nämlich bei tieferen Reaktionstemperaturen und in frühen Stadien der Umsetzung auf (z.B. bei 80 °C 5.6% nach 16 h und 2.3% nach 32 h). Zum anderen reagiert IV in unabhängigen Umsetzungen mit NiCp<sub>2</sub> tatsächlich zu Va.

Den NMR-Daten von IV entnimmt man das Vorliegen eines Bora-3-cyclopenten-2-yl-Rings mit einer CH<sub>2</sub>-Gruppe neben dem Bor-Atom. Die ähnlichen Bora-3-cyclohexen-2-yl- und Bora-3-cyclohepten-2-yl-Liganden sind bereits bekannt (Lit. 7 und dort zit. Beispiele). Erwartungsgemäß zeigt die <sup>11</sup>B-Resonanz bei 35 ppm nur schwache Ni-B-Wechselwirkung an.

Das bei Reaktionstemperaturen um 120 °C dominierende Produkt Va ist diamagnetisch und zeigt sehr einfache NMR-Spektren mit den für einen verbrückenden Borol-Liganden typischen, hohen Werten der <sup>11</sup>B- [3,8,9] und <sup>13</sup>C-Resonanzen [8], ist also ein 34-Elektronen-Tripeldeckerkomplex. Elektrochemisch läßt sich Va in ein sehr kurzlebiges Kation überführen; das Mittelpotential beträgt 0.01 V gg. GKE in Propylencarbonat.

In siedendem Mesitylen unterliegt Va einer langsamen Pyrolyse und bildet dabei den Sandwich-Komplex VI. Das zu Va isoelektronische Wernersche Tripeldecker-Kation [ $\mu$ -Cp(NiCp)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [10] besitzt nach quantenchemischer Analyse [11] labilisierte Bindungen zwischen den Nickel-Zentren und den äußeren Liganden, und röntgenographisch sind hier tatsächlich vergleichsweise lange Ni-Cp-Abstände gefunden worden [12]. Dieser Vergleich macht die mäßige thermische Beständigkeit von Va verständlich. Im übrigen ist VI in anderem Zusammenhang bereits beschrieben worden [13].

In Umsetzungen von  $\text{NiCp}_2$  mit Methyl-2-borolen Ib [2] im Bombenrohr konnte auch der analoge  $\mu$ -(1-Methylborol)-Tripeldeckerkomplex Vb erhalten werden. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte die Tripeldeckerstruktur; eine befriedigende Strukturverfeinerung gelang nicht.

Statt  $\text{NiCp}_2$  können auch (Allyl)(cyclopentadienyl)nickel  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cp}$  oder die Cyclopentenyl-Verbindung VII mit gutem Erfolg in die dehydrierende Komplexierung der Borolene eingesetzt werden. In einer weiteren unabhängigen Synthese kann Va bei Raumtemperatur aus Phenylborol-Ammoniak  $\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh} \cdot \text{NH}_3$  [14] und  $\text{NiCp}(\text{COD})$  [15] erhalten werden.

## Diskussion

Die dehydrierende Komplexierung von Borolenen mit geeigneten Übergangsmetallkomplexen ist der bisher einfachste Weg zu ( $\eta^5$ -Borol)metall-Komplexen. In dem hier beschriebenen System  $\text{NiCp}_2/\text{I}$  oder II haben wir mit der Isolierung von IV erstmals eine Monodehydro-Zwischenstufe nachweisen und isolieren können.

Bei der Umsetzung von  $\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh} \cdot \text{NH}_3$  mit  $\text{NiCp}(\eta^4\text{-COD})$  wurde der 19-Elektronen-Sandwichkomplex  $\text{NiCp}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$  nicht als Produkt gefunden. Im Gegensatz dazu tritt im System  $[\text{Ni}(\text{CO})\text{Cp}]_2/(\text{EtC})_2(\text{BMe})_2\text{S}$  der 19-Elektronen-Komplex  $\text{CpNi}[\eta^5\text{-}\{(\text{EtC})_2(\text{BMe})_2\text{S}\}]$  als Hauptprodukt auf, während der entsprechende Tripeldeckerkomplex  $\mu\text{-}[\eta^5\text{-}\{(\text{EtC})_2(\text{BMe})_2\text{S}\}](\text{NiCp})_2$  nicht dargestellt werden konnte [16].

Tripeldecker-Komplexe haben im allgemeinen 30 Valenzelektronen und besitzen damit eine abgeschlossene Valenzschale [11]. Abweichungen der Valenzelektronenzahl sind nur dann zu erwarten, wenn die äußeren Liganden nur vergleichsweise schwache Wechselwirkungen mit dem Zentralmetall entfalten, d.h. im wesentlichen bei 3d-Metallen mit Cyclopentadienyl- oder Benzol-Ringen als äußeren Liganden. Die Tripeldecker-Komplexe Va,b sind zusammen mit dem schon länger bekannten B-Diisopropylamino-Derivat  $\mu\text{-}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNPr}_2)(\text{NiCp})_2$  [17] ein weiteres Beispiel für die seltene 34-Elektronen-Konfiguration, die auch in  $[\mu\text{-Cp}(\text{NiCp})_2]^+$  [10], in  $[\mu\text{-}\{(\text{EtC})_2(\text{BEt})_2\text{CMe}\}(\text{NiCp})_2]^-$  [18] und in  $\mu\text{-}[(\text{MeC})_2(\text{BMe})_2(\text{CH})_2](\text{NiCp})_2$  [19] vorliegt.

## Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft durchgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff; die Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften sauerstofffrei gemacht.

### Umsetzung von 1-Phenyl-3-borolen (IIa) mit Nickelocen (III)

10.0 g (53 mmol) III werden mit 18.0 g (127 mmol) IIa [2] in 100 ml Toluol 2 d auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Abziehen alles Flüchtigen im Vakuum (zuletzt bei  $40^\circ\text{C}/10^{-6}$  bar) und Chromatographie mit Pentan an etwa 30 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (mit 7%  $\text{H}_2\text{O}$  desaktiviert) liefert als erste grüne Zone 0.5 g unumgesetztes  $\text{NiCp}_2$ , als zweite blaue Zone 0.48 g (1.82 mmol; 3.4%, bezogen auf III) IV und als dritte braune Zone 2.5 g (6.5 mmol; 24%, bezogen auf III) V. Auf der Säule verbleibt ein rotes Material.

(a) IV: blauvioletttes Öl, Schmp.  $-10$  bis  $-8^\circ\text{C}$ , Zers.  $\approx 143^\circ\text{C}$ , luftempfindlich, in protischen Lösungsmitteln zersetzlich. Gef.: C, 68.18; H, 5.73.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BNi}$  ber.:

C, 68.04; H, 5.71%. MS:  $m/z$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 264 (100;  $M^+$ ), 198 (78;  $M^+ - C_5H_5$ ), 186 (25;  $M^+ - C_6H_6$ ), 172 (35; 198 -  $C_2H_2$ ).  $^1H$ -NMR ( $\delta$ -Werte (ppm), 80 MHz, digitale Auflösung 0.23 Hz, Aceton- $d_6$ ): 7.6 m (2  $H_o$ ), 7.3 m (2  $H_m$ ,  $H_p$ ), 5.08 s (Cp); Boracyclopentenyl-Ring: 6.40 "t" (H(3)), 5.23 dd (H(2)), 4.45 m (Pseudoquintett, H(4)), 1.85 dd (H(5endo)), 1.53 dd(br), (H(5exo)),  $J_{23}$  4.2,  $J_{34}$  3.2,  $J_{24}$  1.8,  $J_{4,5endo}$  2.5,  $J_{4,5exo}$  1.9,  $J_{5endo,5exo}$  18.6,  $J_{3,5endo}$  0,  $J_{3,5exo} \approx 0.5$  Hz; Spektrenanalyse mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten und Spektrensimulation; die Zuordnung von *endo*- und *exo*-Position erfolgte unter Bezug auf die Karplus-Beziehung.  $^{13}C$ -NMR ( $\delta$ -Werte (ppm) ( $^1J(^{13}C-^1H)$  (Hz)), 67.88 MHz, digitale Auflösung 1.97 Hz, Aceton- $d_6$ , 203 K): 141.8 s ( $C_i$ ), 135.8 dd (159, 8) (2  $C_o$ ), 129.6 dt (159, 7) (2  $C_m$ ), 128.5 dd (159, 6) ( $C_p$ ), 90.7 dm (175) (Cp); Boracyclopentenyl-Ring: 106.1 d (169) (C(3)), 79.5 d (152) (C(2)), 70.1 d (165) C(4)), 26.8 t (123) (C(5)).  $\delta(^{11}B)$  35 ppm gg. ext.  $BF_3 \cdot OEt_2$  in Aceton- $d_6$ .

(b) *Va*: feine braune Nadeln mit violetter Schimmer, Schmp. 166–168°C, Zers. unter Schwarzfärbung ab 240°C, mäßig luftempfindlich, auch in Penten löslich. Gef.: C, 62.01; H, 5.07.  $C_{20}H_{19}BNi_2$  ber.: C, 61.98; H, 4.94%.

MS:  $m/z$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 386 (80,  $M^+$ ), 321 (100;  $M^+ - Cp$ ), 263 (55;  $M^+ - NiCp$ ).  $^1H$ -NMR ( $\delta$ -Werte (ppm), 80 MHz, digitale Auflösung 0.22 Hz, Aceton- $d_6$ ): 7.81 m (2  $H_o$ ), 7.33 m (2  $H_m$ ,  $H_p$ ), 5.12 s (2 Cp); Borol-Ring: 3.77 m (H(3), H(4)), 2.59 m (H(2), H(5)),  $N = J_{23} + J_{24}$  5.8 Hz.  $^{13}C$ -NMR ( $\delta$ -Werte (ppm) ( $^1J(^{13}C-^1H)$  (Hz)), 67.88 MHz, digitale Auflösung 1.9 Hz,  $CD_2Cl_2$ ): 134.4 d (156) (2  $C_o$ ), 126.9 d (153) ( $C_p$ ), 126.6 d (158) (2  $C_m$ ), 86.1 d (176) (2 Cp), 49.0 d (174) (C(3), C(4)), 46.8 (br,  $\approx 147$ ) (C(2), C(5)),  $\delta(^{11}B)$  1.2(5) ppm gg. ext.  $BF_3 \cdot OEt_2$  in  $CD_2Cl_2$ , Halbwertsbreite 220 Hz. Cyclische Voltammetrie (THF,  $NBu_4PF_6$ ):  $E_p^a$  0.21 V gg. GKE bei 100 mV/s, völlig irreversibel; in Propylencarbonat  $E_{1/2}$  0.01 V gg. GKE bei 2.0 V/s, nahezu reversibel.

#### Umsetzung von 1-Phenyl-2-borolen (Ia) mit III

10.0 g (53 mmol) III werden mit 18.0 g (127 mmol) Ia [2] in 100 ml Toluol 2 d auf 120°C erhitzt. Aufarbeitung wie oben gibt 0.30 g (1.57 mmol; 5.9%, bezogen auf III) VII, 0.120 g (0.64 mmol; 1.2%) unumgesetztes III, 0.23 g (0.87 mmol; 1.6%, bezogen auf III) IV und 3.47 g (8.95 mmol; 34%, bezogen auf III) Va.

#### Solvensfreie Umsetzung von 1-Phenylborolen (Ia oder IIa) mit Nickelocen (III)

Man erhitzt 1.00 g (5.29 mmol) III mit 5.4 g (38.0 mmol) Borolen (Ia oder IIa) 30 min auf 170°C. Aufarbeitung wie oben ergibt als erste braune Zone 0.23 g (0.59 mmol; 22%, bezogen auf III) Va und als zweite ziegelrote Zone 0.36 g (1.06 mmol; 20%, bezogen auf III) VI. Daten von VI siehe Lit. 13.

#### $\mu$ -(C4H4BMe)(NiCp)<sub>2</sub> (Vb)

1.10 g (5.82 mmol) III werden mit 3.00 g (37.5 mmol) Ia im Bombenrohr 30 min auf 170°C erhitzt. Man arbeitet wie oben auf, verwirft eine erste gelbe Zone und erhält aus der zweiten braunen Zone 137 mg (0.42 mmol; 15%, bezogen auf III) Vb als dünne, rautenförmige oder schuppige braune Kristalle mit violetter Schimmer; Schmp. 168°C, keine Zers. bis 250°C, mäßig luftempfindlich, auch in Pentan löslich. Gef.: C, 55.26; H, 5.26.  $C_{15}H_{17}BNi_2$  ber.: C, 55.35; H, 5.26%.

MS:  $m/z$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 324 (80;  $M^+$ ), 258 (40;  $M^+ - C_5H_6$ ), 201 (100;  $^+ - NiCp$ ), 188 (35;  $NiCp_2^+$ ); 123 (60;  $NiCp^+$ ).  $^1H$ -NMR ( $\delta$ -Werte (ppm), 80 MHz, digitale

Auflösung 0.19 Hz, Aceton- $d_6$ ): 5.18 s (2 Cp), 3.55 m (H(3), H(4)), 2.13 m (H(2), H(5)),  $N = J_{23} + J_{34}$  6.3 Hz, 0.52 s (Me).  $\delta(^{11}\text{B})$  4.2(5) ppm gg. ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Röntgenstrukturdaten von Vb:  $\mu\text{-(C}_4\text{H}_4\text{BMe)(NiCp)}_2$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a$  1542.5(4),  $b$  808.4(2),  $c$  2334.5(4) pm,  $\beta$  107.43(1)°;  $Z = 8(!)$ ; Fehlordnung in den Cp-Ringen; Ni(1)–Ni(2) 353.3(3), Ni(3)–Ni(4) 354.3(3) pm.

*$\mu\text{-(C}_4\text{H}_4\text{BPh)(NiCp)}_2$  (Vb) aus  $\text{NiCp(C}_5\text{H}_7)$  (VII) und IIa*

Man erhitzt 380 mg (1.99 mmol) VII mit 0.60 g (4.23 mmol) IIa in wenig Toluol 50 h auf 115°C. Die übliche Aufarbeitung liefert 190 mg (0.49 mmol; 49%, bezogen auf VII) Vb.

*$\mu\text{-(C}_4\text{H}_4\text{BPh)(NiCp)}_2$  (Vb) aus  $\text{NiCp(COD)}$  [15] und  $\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh} \cdot \text{NH}_3$  [14]*

1.44 g (4.52 mmol)  $[\text{CpNi(COD)}]\text{BF}_4$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 0.76 g (4.02 mmol, Unterschuß)  $\text{CoCp}_2$  versetzt und 60 min bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt [15]. Ferner werden 0.85 g (2.15 mmol)  $\text{CoI(CO)}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})$  [9] bei  $-78^\circ\text{C}$  in 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert und mit ca. 1 ml (40 mmol) flüssigem  $\text{NH}_3$  versetzt; man läßt die Mischung unter Rühren auf  $20^\circ\text{C}$  kommen, filtriert und wäscht mit 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  nach [14]. Das Filtrat wird nun zu der ersten Reaktionsmischung bei  $-30^\circ\text{C}$  zugetropft. Man hält dann 16 h bei Raumtemperatur, zieht alles Flüchtige bei  $10^{-4}$  bar ab und chromatographiert den braunschwarzen, öligen Rückstand mit Hexan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (mit 7%  $\text{H}_2\text{O}$  desaktiviert; Säule: 10 cm lang, 2 cm weit). Nach einem bräunlich roten Vorlauf eluiert man eine breite, braune Zone, aus der durch Einengen und Kühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  295 mg (0.76 mmol; 35%, bezogen auf  $\text{CoI(CO)}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ ) Va in feinen, braunen, nadeligen Kristallen erhalten werden.

## Dank

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

## Literatur

- 1 G.E. Herberich, B. Hessner und D.P.J. Köffer, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 243.
- 2 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D.P.J. Köffer, H. Ohst und D. Söhnen, *Chem. Ber.*, 119 (1987) 420.
- 3 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D.P.J. Köffer, M. Negele und R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 153.
- 4 G.E. Herberich, W. Büschges, B. Hessner und H. Lütke, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 13.
- 5 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D.P.J. Köffer und M. Negele, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 311.
- 6 E.O. Fischer und H. Werner, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 695; K.W. Barnett, F.D. Mango und C.A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3387.
- 7 G.E. Herberich und E. Raabe, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 143.
- 8 G.E. Herberich, J. Hengesbach, G. Huttner, A. Frank und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 141.
- 9 G.E. Herberich, B. Hessner und R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 9.
- 10 H. Werner und A. Salzer, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2 (1972) 239.
- 11 J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville, und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3219.
- 12 E. Dubler, M. Textor, H.R. Oswald und G.B. Jameson, *Acta Crystallogr. B*, 39 (1983) 607.
- 13 G.E. Herberich und M. Negele, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 81.

- 14 G.E. Herberich, B. Hessner, M. Negele und J.A.K. Howard, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 29.
- 15 U. Kölle und H. Keller, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 16 W. Siebert, M. El-Din M. El-Essawi, R. Full und J. Heck, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 458.
- 17 G.E. Herberich und H. Ohst, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4303.
- 18 W. Siebert, J. Edwin und M. Bochmann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 868; J. Edwin, M. Bochmann, M.C. Böhm, D.E. Brennan, W.E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss und U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2582.
- 19 W. Siebert, *Pure Appl. Chem.*, 59 (1987) 947.