Eine neue 1,4-Diboracyclohexa-2,5-dien-Synthese

A New Synthesis of 1,4-Diboracyclohexa-2,5-diene

M. Thomas, H. Pritzkow und W. Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Herrn Prof. Dr. Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 861–864 (1991); eingegangen am 15. Februar 1991

1,2,3,4,5,6-Hexaethyl-1,4-diboracyclohexa-2,5-diene,
cyclo-Pentadienylcobalt und Tetracarbonylmolybdenum Complexes

Borontrichloride reacts with two equivalents of *z*-3-diethylboryl-4-triethylstannylhex-3-en (**2**) to give the intermediate **3**. *In situ* ethylation of **3** yields the bis(*z*-3-diethylborylhex-3-en-4-yl)ethylboran (**4**). Reactions of **4** with cyclopentadienylcobaltbis(ethen) or molybdenum-hexacarbonyl lead to the mononuclear complexes **5** and **6**. Their constitution is derived from NMR and MS data, and confirmed for **6** by an X-ray structure analysis.

Ungesättigte Borheterocyclen eignen sich aufgrund ihrer ausgeprägten Donor- und Akzeptoreigenschaften gut als Liganden in Übergangsmetallkomplexen [1, 2]. Ein umfangreiches Gebiet wird von Verbindungen des 1,4-Diboracyclohexadiens eröffnet, dessen peralkylierte Derivate in komplexierter Form beständig sind. In freiem Zustand lagern sie sich bei kleinen Alkylsubstituenten in das *nido*-C₄B₂-Carbaboran um [3]. Nach van der Kerk *et al.* [4] läßt sich die Organoboranzstruktur durch große Reste (*n*-Butyl) stabilisieren. Bisher waren Komplexe des boralkylierten Diboracyclohexadiens nur auf Umwegen zugänglich, wobei der Ligand in elektronisch stabilisierter Form komplexiert und durch Folgereaktionen substituiert wurde [5, 6]. Kürzlich gelang uns mit Derivaten des 1,4-Diboracyclohexens durch dehydrierende Komplexierung der Aufbau von Ein- und Zweikernkomplexen des 1,4-Diboracyclohexadiens [7–9].

Wir berichten hier über die direkte Darstellung von Komplexen des Hexaethyl-1,4-diboracyclohexa-2,5-diens ausgehend von dem all-ethylsubstituierten acyclischen Organoboranz **4**. Der Ringschluß erfolgt durch metallinduzierte Eliminierung von Triethylboran.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung von **4** und Komplexierung

Das Alkynylstannan (**1**) wird nach Wrackmeyer *et al.* [10] mit BEt₃ in 90-proz. Ausbeute zu **2** organoboriert. Anschließend werden zwei Äquivalente **2** unter Zinn-Bor-Austausch mit BCl₃ zu **3** verknüpft und *in situ* mit AlEt₃ zu **4** alkyliert.

Hinsichtlich der Zinn-Bor-Austauschreaktion ist zu beachten, daß BCl₃ selbst bei tiefer Temperatur mit Alkylzinnverbindungen unter Alkylierung reagiert [11]. Aufgrund seiner extremen Empfindlichkeit wurde **3** nicht isoliert. Bei der anschließenden Reaktion mit AlEt₃ wird neben **3** auch anwesendes Triethylzinnchlorid ethyliert. **4** läßt sich in einer Gesamtausbeute von 78% als gelbes pyrophores Öl erhalten.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Siebert.

Zur Untersuchung der Ligandeneigenschaften wurde **4** mit reaktiven Metallkomplexen umgesetzt. Mit $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ entsteht in 24-proz. Ausbeute der rote Einkernkomplex **5**, die Umsetzung von **4** mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in siedendem Toluol führt zu dem gelben Tetracarbonylkomplex **6** in 30-proz. Ausbeute. Bei beiden Reaktionen wird angenommen, daß durch Eliminierung von C_2H_4 bzw. CO reaktive Metall-Komplexfragmente entstehen, die **4** über die olefinischen Doppelbindungen als 4e-Donor koordinieren. Der Ringschluß zum 1,4-Diboracyclohexadien erfolgt metallinduziert unter Eliminierung von Triethylboran.

Spektroskopische Untersuchung und Strukturanalyse von 6

In den ^1H -NMR-Spektren von **5** und **6** findet man für die Ethylgruppen die erwarteten ABX_3 -Spinsysteme mit Multipletts für die AB-Teile und Triplets für den X_3 -Teil. Die ^{11}B -NMR-Daten für **5** (24,9 ppm) und **6** (20,4 ppm) liegen im typischen Bereich für monofaciale Koordination. Die beobachtete Hochfeldverschiebung im Vergleich zum unkomplexierten **4** spricht für eine starke Bor-Metall-Wechselwirkung. In den EI-Massenspektren treten die Molekülpeaks für **5** und **6** mit 11 bzw. 68% rel. Intensität auf. Das Massenspektrum von **6** ist durch die sukzessive Abspaltung von CO-Gruppen gekennzeichnet, im IR-Spektrum werden drei CO-Banden gefunden. Die Röntgenstrukturanalyse von **6** bestätigt die aus spektrosko-

pischen Daten abgeleitete Konstitution. Das Molybdänatom ist verzerrt oktaedrisch von vier Carbonylgruppen und dem Diboracyclohexadien koordiniert (Abb. 1). Die Abstände und Winkel

Abb. 1. Molekülstruktur von **6**.

Tab. I. Atomparameter für **6**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\bar{U}^*$
Mo 1	0,07338(4)	0,0	0,0	0,048
C 1	-0,1569(4)	0,0170(5)	0,1024(2)	0,049
B 2	-0,1841(7)	0,1442(5)	0,0377(3)	0,047
C 3	-0,1554(5)	0,1193(4)	-0,0672(3)	0,048
C 4	-0,1339(6)	0,0435(5)	0,2062(3)	0,068
C 5	-0,2916(8)	0,0537(6)	0,2590(4)	0,086
C 6	-0,2332(6)	0,2951(4)	0,0769(4)	0,068
C 7	-0,4186(8)	0,3059(7)	0,0785(5)	0,092
C 8	-0,1344(6)	0,2479(5)	-0,1301(3)	0,070
C 9	-0,2930(9)	0,3038(6)	-0,1687(4)	0,091
O 1	0,3195(5)	0,0889(4)	-0,1546(3)	0,114
O 2	0,1699(4)	0,3031(4)	0,0730(3)	0,111
C 10	0,2326(5)	0,0564(5)	-0,0970(3)	0,074
C 11	0,1251(5)	0,1968(5)	0,0480(3)	0,069

* $\bar{U}$ ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors U .

Tab. II. Abstände [$\text{\AA}$] und Winkel [$^\circ$] für **6**.

Mo 1–C 1	2,414(3)	Mo 1–C 11	2,047(4)	O 1–C 10	1,144(5)
Mo 1–B 2	2,579(6)	C 1–B 2	1,552(7)	O 2–C 11	1,138(5)
Mo 1–C 3	2,403(4)	C 1–C 3'	1,397(6)		
Mo 1–C 10	2,000(5)	B 2–C 3	1,566(6)		
C 10–Mo 1–C 1	158,6(1)	C 11–Mo 1–C 11'	156,1(2)	C 3–B 2–C 1	117,0(4)
C 10–Mo 1–C 3'	157,8(1)	C 10–Mo 1–C 11'	82,0(1)	B 2–C 3–C 1'	119,9(3)
C 10–Mo 1–C 10'	98,4(1)	C 10–Mo 1–C 11	82,5(1)	O 1–C 10–Mo 1	177,7(4)
C 11–Mo 1–B 2'	137,0(1)	C 3'–C 1–B 2	120,3(3)	O 2–C 11–Mo 1	173,1(3)

am Molybdän stimmen mit entsprechenden Werten in $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexen des 1,3-Diborafulvens überein [12]. Der C_4B_2 -Ring ist nicht planar. Das Metallatom liegt 1,88 Å über der Ebene C1C3C1'C3' , während die Boratome 0,23 Å darunter liegen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt, die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet. NMR: Jeol-FX-90, Bruker AC 200; MS: Varian MAT CH 7.

Z-3-Diethylboryl-4-triethylstannylhex-3-en (**2**) wurde nach Wrackmeyer [10] aus 11,61 g (44,8 mmol) **1** und 6,5 ml (44,8 mmol) BET_3 in 90-proz. Ausbeute hergestellt.

Bis(3-diethylborylhex-3-en-4-yl)ethylboran (**4**)

Zu 0,44 g (3,75 mmol) BCl_3 in 40 ml *n*-Pentan werden bei -85°C langsam 2,68 g (7,5 mmol) **2** addiert. Nach Erwärmen auf R.T. wird 20 h gerührt, anschließend die klare farblose Lösung auf -40°C gekühlt und AlEt_3 (0,43 g, 3,75 mmol) langsam zutropft. Nach dem Auftauen liegt eine gelbe Lösung vor, und ein bräunliches Öl hat sich abgeschieden. Die Pentanphase wird abgehebert, das Solvens i. Vak. entfernt und **4** als gelbes Öl im Kugelrohr destilliert. Ausb.: 1,0 g (2,92 mmol, 78%), Sdp.: $110-125^\circ\text{C}/0,05$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0,8-1,5$ (37H, $\text{B-CH}_2\text{CH}_3$, $\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,37 (8H, $\text{C-CH}_2\text{CH}_3$, $^3J = 7,5$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8,1$ ($\text{B-CH}_2\text{CH}_3$), 15,1 (CH_2CH_3), 21 (br, $\text{B-CH}_2\text{CH}_3$), 23,3 ($\text{C-CH}_2\text{CH}_3$), 155 (br, B-C=). – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 72$. – MS (EI): m/z (%) = 244 ($\text{M}^+ - \text{BET}_3$, 13), 205 ($\text{M}^+ - \text{B}_2\text{Et}_4$, 12), 97 ($\text{BET}_3^+ - \text{H}$, 14), 57 ($\text{BC}_3\text{H}_{10}^+$, 100).

(Cyclopentadienylcobalt)- η^6 -1,2,3,4,5,6-hexaethyl-1,4-diboracyclohexa-2,5-dien (**5**)

170 mg (1,1 mmol) $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ werden mit 383 mg (1,1 mmol) **4** in 30 ml Hexan 15 h gerührt. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung und ein schwarzer Niederschlag. Das Hexan wird i. Vak. entfernt und der Rückstand chromatographiert (Al_2O_3 mit 5% Wasser desaktiviert, Petrolether, Siedeber. $40-60^\circ\text{C}$). Ausb.: 85 mg (0,23 mmol, 24%) rotes **5**, Schmp.: 130°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1,25$ (t, 12H, $\text{C-CH}_2\text{CH}_3$, $^3J = 7,5$ Hz), 1,51 (m, 6H, $\text{B-CH}_2\text{CH}_3$), 1,63 (m, 4H, $\text{B-CH}_2\text{CH}_3$), 1,89 (m, 4H, $\text{C-CH}_2\text{CH}_3$), 2,41 (m, 4H, $\text{C-CH}_2\text{CH}_3$), 3,88 (s, 5H, C_5H_5). –

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10$ (br, $\text{B-CH}_2\text{CH}_3$), 14,3 ($\text{B-CH}_2\text{CH}_3$), 16,9 ($\text{C-CH}_2\text{CH}_3$), 25,8 ($\text{C-CH}_2\text{CH}_3$), 81,7 (C_5H_5), 115 (br, B-C=). – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 24,9$. – MS (EI): m/z (%) = 368 (M^+ , 11), 328 ($\text{M}^+ - \text{BET}$, 100), 244 ($\text{M}^+ - \text{CpCo}$, 51).

Tetracarbonyl(η^6 -1,2,3,4,5,6-hexaethyl-1,4-diboracyclohexa-2,5-dien)molybdän (**6**)

301 mg (0,87 mmol) **4** und 231 mg (0,87 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden 3 h in 20 ml Toluol am Rückfluß erhitzt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt, der braune Rückstand in Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) aufgenommen und chromatographiert (Al_2O_3 mit 5% Wasser desaktiviert). Ausb.: 117 mg (0,27 mmol, 30%) gelbes **6**, Schmp.: $120-122^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0,99$ (t, 12H, $\text{C-CH}_2\text{CH}_3$, $^3J = 7,55$ Hz), 1,18 (t, 6H, $\text{B-CH}_2\text{CH}_3$, $^3J = 7,47$ Hz), 1,54 (q, 4H, $\text{B-CH}_2\text{CH}_3$), 1,82 (m, 4H, CH_2CH_3), 2,12 (m, 4H, CH_2CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9$ (br, BCH_2CH_3), 12,9 ($\text{B-CH}_2\text{CH}_3$), 17,8 ($=\text{C-CH}_2\text{CH}_3$), 25,0 ($=\text{C-CH}_2\text{CH}_3$), 134 (br, B-C=), 217,5 (CO). – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 20,4$. – MS (EI): m/z (%) = 454 (M^+ , 68), 426 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 100), 396 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, -2H , 48), 366 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, -4H , 68). – IR (Pentan): 2049, 1978, 1943 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{MoO}_4$ (452,02)

Ber. C 53,14 H 6,69,

Gef. C 52,98 H 6,80.

Kristallstrukturanalyse von **6**

6 kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe $\text{P}2_12_1$ (Standardaufstellung: $\text{P}2_12_12$, Nr. 18) mit den Zellparametern $a = 8,204(10)$, $b = 9,533(11)$, $c = 14,588(17)$ Å, $V = 1140,9$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1,32$ g cm^{-3} .

Es wurden 1611 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 56^\circ$) mit einem Vierkreisdiffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan) gemessen, von denen 1368 als beobachtet eingestuft wurden ($I > 2\sigma_I$). Eine Absorptionskorrektur ($\mu(\text{MoK}\alpha) = 5,2$ cm^{-1} , Kristallgröße $0,4 \times 0,4 \times 0,7$ mm, Transmissionskoeffizient 0,65–1,00) wurde durchgeführt.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerung (Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop in gefundenen Lagen, 170 Parameter) ergab $R = 0,028$ und $R_w = 0,029$ ($w = 1/\sigma_F^2$); max. Restelektronendichte $0,7$ e Å⁻³.

Alle Berechnungen wurden mit den Programmen SHELX-76 und SHELXS-86 [13] durchgeführt. Tab. I enthält die Atomparameter, Tab. II Abstände und Winkel.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggen-

stein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55359, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

-
- [1] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 301 (1980).
 - [2] G. E. Herberich, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Herausg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, S. 381–410, Pergamon Press, Oxford (1982).
 - [3] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675.
 - [4] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. L. M. van der Erken und G. J. M. van der Kerk, *Polyhedron* **3**, 271 (1984).
 - [5] G. E. Herberich, B. Hessner, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **93**, 471 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 472 (1981).
 - [6] G. E. Herberich und M. M. Kucharska-Jansen, *J. Organomet. Chem.* **243**, 45 (1983).
 - [7] J.-K. Uhm, H. Rörmich, H. Wadepohl und W. Siebert, *Z. Naturforsch.* **43b**, 306 (1988).
 - [8] K.-F. Wörner, J.-K. Uhm, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.* **123**, 1239 (1990).
 - [9] J.-K. Uhm, D. Hu, U. Zenneck, H. Pritzkow und W. Siebert, *J. Korean Chem. Soc.* **34**, 490 (1990).
 - [10] B. Wrackmeyer und G. Menz, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1400 (1977).
 - [11] W. Gerrard, E. F. Mooney und R. G. Rees, *J. Organomet. Chem.* **7**, 41 (1964).
 - [12] V. Schäfer, H. Pritzkow und W. Siebert, *Chem. Ber.* **122**, 401 (1989); M. Enders, H. Pritzkow und W. Siebert, *Angew. Chem.* **103**, 80 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 84 (1991).
 - [13] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge (1976); SHELXS-86, Univ. Göttingen (1986).