

- Wipff, K. Demuyck, *Helv. Chim. Acta* 60, 1239 (1977); N. D. Epiotis, R. L. Yates, F. Bernardi, S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5435 (1976).
- [4] In der neuesten Ausgabe des Cambridge Crystallographic Data File sind 13 Dithian-Strukturen enthalten.
- [5] a) Vgl. die Struktur von Li-Bicyclo[1.1.0]butan · TMEDA: R. P. Zerger, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 44; b) siehe Li-TMEDA-Komplexe im Cambridge Crystallographic Data File.
- [6] Eine Untersuchung der Abstände zwischen zweibändigem Schwefel und nicht daran gebundenen Atomen zeigt, daß starke Wechselwirkungen mit Elektrophilen bevorzugt in Richtung eines  $sp^3$ -Elektronenpaares bestehen: R. E. Rosenfield, Jr., R. Parthasarathy, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4860 (1977).
- [7] Experimentelle Informationen (X X-Elektronendichteverteilungskonturen [8]) über die Natur der Bindung in Komplexen vom Typ (2) und weitere Einzelheiten über die Struktur: D. Seebach, J. D. Dunitz et al., noch unveröffentlicht.
- [8] P. Coppens, *Angew. Chem.* 89, 33 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 32 (1977).

## $\mu$ -Alkylthio- und $\mu$ -Arylthio- $\mu$ -chloro-dicarbonylbis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium, zweikernige Rhodiumkomplexe mit unterschiedlichen Brückenliganden<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert Schumann, Guy Cielusek und Joachim Pickardt<sup>[\*]</sup>

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbonylrhodiumkomplexe mit Schwefelbrücken lassen sich durch Umsetzung von Tetracarbonyl-di- $\mu$ -chlorodirhodium mit Alkalimetallthiolaten einfach und in guten Ausbeuten darstellen<sup>[1]</sup>. Unabhängig vom Mengenverhältnis der Ausgangskomponenten werden immer beide Chlor- durch Schwefelbrücken ersetzt; diese sind stabiler gegenüber Angriffen brückenspaltender nucleophiler Liganden<sup>[2]</sup>. Komplexe mit einer Chlor- und einer Schwefelbrücke konnten bisher lediglich als Zwischenstufen in Austauschreaktionen IR-spektroskopisch als wahrscheinlich erkannt<sup>[3]</sup> und vermutet werden<sup>[4]</sup>.

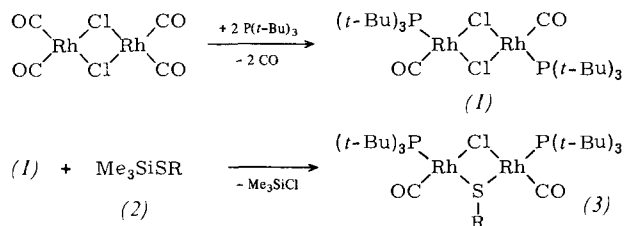


Tabelle 1. NMR-spektroskopische Daten der Komplexe (3) ( $\delta$ -Werte,  $^1\text{H}$ -NMR: TMS int.;  $^{31}\text{P}$ -NMR: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.;  $J$  in Hz).

Verb.	R	$\delta(\text{rBu})$	$J(\text{HP})$	$\delta(\text{P})$	$J(\text{PRh})$
(3a)	<i>i</i> -Pr	1.55 (d)	12	91.2 (d)	143.9
(3b)	<i>n</i> -Bu	1.54 (d)	11.8	92.4 (d)	143.9
(3c)	<i>t</i> -Bu	1.41 (d)	11.7	89.4 (d)	142
(3d)	Ph	1.44 (d)	11.8	94.8 (d)	148.8
				94.8 (d)	154.9
(3e)	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1.53 (d)	12	93.8 (d)	148.2
				93.8 (d)	154.9
(3f)	<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4$	1.50 (d)	12	94.4 (d)	147.9
				94.4 (d)	153.1

[\*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. G. Cielusek, Priv.-Doz. Dr. J. Pickardt  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Wir fanden nun, daß bei der Spaltung des mit sperrigen Liganden substituierten Komplexes Dicarbonyldi- $\mu$ -chlorobis(tri-*tert*-butylphosphan)dirhodium (1) mit Alkyl- und Aryl-trimethylsilylsulfanen (2) solche Komplexe (3) als stabile gelbe Kristalle entstehen.

Die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) des *tert*-Butylthioderivats (3c) zeigt, daß jeder Phosphanligand in *trans*-Stellung zum Schwefelatom am Rhodium gebunden ist. (3c) hat demnach *cis*-Konfiguration. Das Umklappen der *trans*-Konfiguration von (1) in die *cis*-Konfiguration von (3c) ist auf den sterischen Einfluß der *tert*-Butylgruppe am Schwefel zurückzuführen. Das Umklappen aus sterischen Gründen bei entsprechenden Reaktionen von (1) mit Trimethylsilyl-di-*tert*-butylphosphan hatten wir aus IR- und NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet<sup>[5]</sup>.

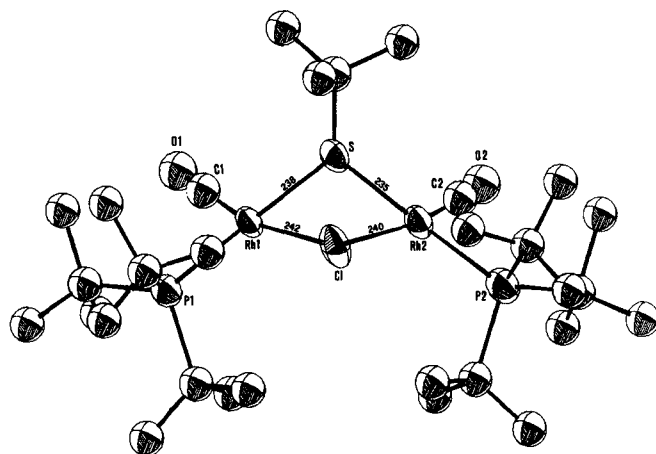


Abb. 1. Struktur von  $\text{P}(t\text{-Bu})_3(\text{CO})\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})\text{Rh}(\text{CO})\text{P}(t\text{-Bu})_3$  (3c). Kristalldaten: orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Pbca}$ ,  $Z=8$ ;  $a=2735.6(8)$ ,  $b=1771.1(5)$ ,  $c=1534.7(5)$  pm,  $V=7.424 \cdot 10^9$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}=1.62$ ,  $\rho_{\text{exp}}=1.5$  g/cm<sup>3</sup>; 1509 unabhängige Reflexe; Syntax P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $R_1=0.065$ .

Im IR-Spektrum von (3c) (Nujolsuspension) beobachtet man die intensitätsgleichen  $\nu\text{CO}$ -Banden der beiden *cis*-ständigen Carbonylgruppen bei 1963 und 1954  $\text{cm}^{-1}$ . Massenspektroskopisch läßt sich mit der Felddesorptionstechnik das Moleküllion  $m/e=790$  als stärkste Massenlinie nachweisen. Ein scharfes Singulett bei  $\delta=2.08$  (Benzol, rel. TMS int.) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist den Protonen der am Schwefel gebundenen *tert*-Butylgruppe zuzuordnen, das Dublett bei  $\delta=1.41$  mit  $^3J(\text{HP})=11.7$  Hz denen der Tri-*tert*-butylphosphan-Liganden. Das protonenentkoppelte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum enthält ein Dublett bei  $\delta=89.4$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , rel. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) mit  $^1J(\text{PRh})=142$  Hz für die beiden äquivalenten Phosphoratome. Während die Kernresonanzspektren von (3a) und (3b) nur geringfügig andere Parameter zeigen, findet sich in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von (3d), (3e) und (3f) mit gleicher chemischer Verschiebung, aber geringfügig vergrößerter Kopplungskonstante ein zweites Dublett etwa halber Intensität (Tabelle 1), was auf zwei Isomere mit axialem und äquatorialem Substituenten R hindeutet<sup>[3]</sup>.

Die Komplexe (3) sind ausgezeichnete Hydrierungs-, Decarbonylierungs- und Isomerisierungskatalysatoren. Sie zeigen hohe Aktivität bei der Umwandlung von 1-Decen-3-ol in das Keton, bei der Hydrierung von Cyclohexen, der Decarbonylierung von Benzaldehyd und der Isomerisierung von Allylbenzol und Allylalkoholen. So ließ sich 1-Octen-3-ol in Gegenwart von (3b) fast quantitativ zu 3-Octanon isomerisieren<sup>[6]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter Argon mit sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – Zu 300 mg

(0.77 mmol) Tetracarbonyldi- $\mu$ -chlorodirhodium in 10 ml Pentan werden 300 mg (1.48 mmol) Tri-*tert*-butylphosphan gegeben. Nachdem unter CO-Entwicklung eine klare Lösung entstanden ist, wird noch 5 h bei Raumtemperatur gerührt. 125 mg (0.77 mmol) (2c) werden langsam zugetropft. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag von (3c), der über eine Fritte abgetrennt wird. Aus der Mutterlauge kristallisiert innerhalb von 48 h weiteres (3c) als gelbe Prismen; Ausbeute 340 mg (56%), Zers. 90 °C.

Eingegangen am 28. Mai,  
ergänzt am 14. September 1979 [Z 367]

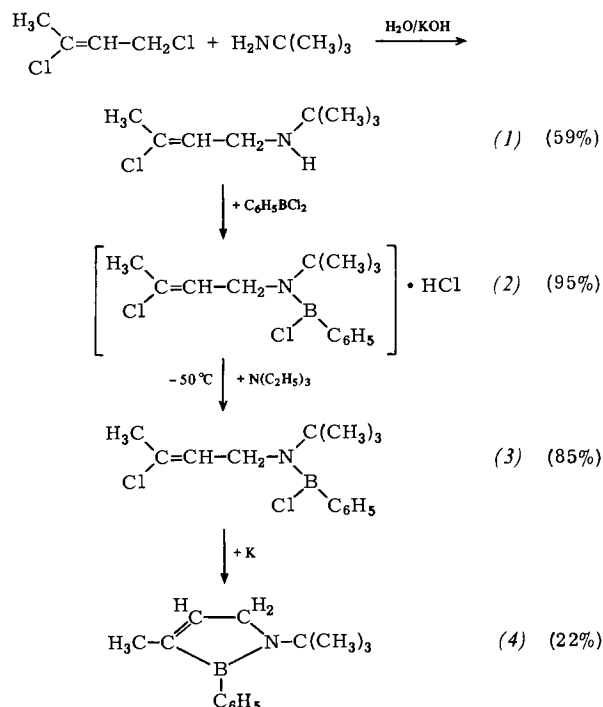
- [1] E. S. Bolton, R. Havlin, G. R. Knox, J. Organomet. Chem. 18, 153 (1969).  
[2] P. Kalck, R. Poilblanc, Inorg. Chem. 14, 2779 (1975).  
[3] G. Palyi, A. Vizi-Orosz, L. Marko, F. Marcati, G. Bor, J. Organomet. Chem. 66, 295 (1974).  
[4] L. D. Rollman, Inorg. Chim. Acta 6, 137 (1972).  
[5] H. Schumann, M. Heisler, Chem. Ber. 112, 541 (1979).  
[6] J. Blum, G. Cielusek, A. Zoran, H. Schumann, noch unveröffentlicht.

## Synthese von 1-*tert*-Butyl-3-methyl-2-phenyl- $\Delta^3$ -1,2-azaborolin und Verwendung seines Anions als cyclopentadienylanaloges Komplexligand

Von Joachim Schulze und Günter Schmid<sup>[\*]</sup>

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

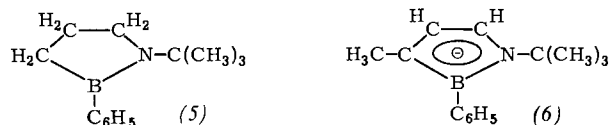
Die 1,2-Azaboroline leiten sich von Cyclopentadien durch Ersatz einer C=C- durch eine BN-Gruppe ab. Wir synthetisierten jetzt das erste 1,2-Azaborolin, die Titelverbindung (4).



Reaktion von 1,3-Dichlor-2-buten mit *tert*-Butylamin führt zu (1),  $K_p = 61\text{--}63^\circ\text{C}/15\text{--}20$  Torr, welches mit Phenylbordichlorid in Petrolether über das Hydrochlorid (2) das Aminoboran (3) ergibt,  $K_p = 103^\circ\text{C}/1$  Torr. In siedendem Dioxan läßt sich (3) mit Kalium in 22% Ausbeute zum 1,2-Azaborolin (4) enthalogenieren und cyclisieren. Ein Grund für die relativ geringe Ausbeute ist die Reaktion von (4) mit

Kalium zu einem Festprodukt, das noch untersucht wird. Ferner ist nicht bekannt, wie groß der *trans*-Anteil im 1,3-Dichlorbuten<sup>[1]</sup> sowie in (1), (2) und (3) ist. (4), eine farblose Flüssigkeit vom  $K_p = 52\text{--}53^\circ\text{C}/1$  Torr, löst sich in inerten organischen Solventien, ist gegenüber Feuchtigkeit jedoch etwas empfindlich.

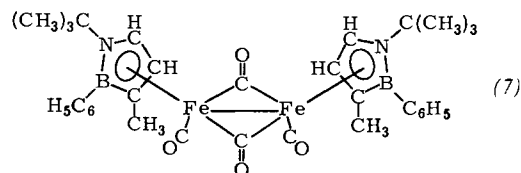
Das Massenspektrum von (4) zeigt neben dem Molekülion bei  $m/e = 213$  Fragmente, die durch Ligandenabspaltung entstehen und gut charakterisierbar sind:  $m/e = 198$  ( $M - \text{CH}_3$ ), 156 ( $M - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 136 ( $M - \text{C}_6\text{H}_5$ ). Im IR-Spektrum tritt die C=C-Valenzschwingung bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  auf und ist damit gegenüber derjenigen im offenkettigen Aminoboran (3) um  $60\text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (4) (int. TMS in  $\text{CDCl}_3$ ) zeigt fünf Signale im Intensitätsverhältnis 9:3:2:1:5 bei  $\delta = 1.20$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.61 (m,  $\text{CH}_3$ ), 3.84 (m,  $\text{CH}_2$ ), 6.55 (m,  $\text{CH}$ ) und 7.22 (br. s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal liegt bei  $\delta = 41$  (ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ). Der Übergang vom ungesättigten (4) zum gesättigten (5)<sup>[2]</sup> ( $\delta = 46$ ) ist von einer signifikanten Tieffeldverschiebung begleitet. Das Boratom in (4) wird durch die stärkere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen besser abgeschirmt.



Versuche, ein Alkalimetallsalz des von (4) abgeleiteten Anions (6) darzustellen, scheiterten bisher. Dagegen gelingt die Verwendung von (6) als Ligand im Komplex (7). (7) bildet sich analog zum bekannten Cyclopentadienylkomplex  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ <sup>[3]</sup> aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und (4). Die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen von (7) in Lösung entsprechen in Anzahl und Intensität weitgehend denen des gelösten Cyclopentadienylkomplexes: 2000 sh (2054 w)<sup>[4]</sup>, 1980 vs (2005 vs), 1938 s (1958 vs), 1758 vs (1786 s)  $\text{cm}^{-1}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H}$ -NMR: fünf Signale im Intensitätsverhältnis 9:3:1:1:5 bei  $\delta = 1.35$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.90 (s,  $\text{CH}_3$ ), 4.90 (br. s,  $\text{CH}$ ), 5.45 (d,  $\text{CH}$ ), 7.35–7.70 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{11}\text{B}$ -NMR (in  $[\text{D}_8]\text{-THF}$ ):  $\delta = 22 \pm 1$ ; wie zu erwarten, tritt beim Übergang von (4) zum komplexgebundenen (6) eine starke Hochfeldverschiebung ein.

Die Röntgen-Strukturanalyse von *cis*-(7) zeigt, daß (6) wie erwartet  $\eta^5$ -gebunden ist<sup>[5]</sup>.

Im Rohprodukt scheint auch die *trans*-Verbindung enthalten zu sein.



### Arbeitsvorschrift

(4): Zu 37.0 g (0.5 mol) *tert*-Butylamin in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  werden unter Eiskühlung 12.5 g (0.1 mol)  $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  getropft. Nach 1 h Reaktion in der Siedehitze werden unter Kühlung 16.8 g (0.3 mol) KOH in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugetropft. Man trennt die organische Phase ab, schüttelt die wäßrige Phase dreimal mit Ether aus und trocknet die organischen Phasen über  $\text{CaCl}_2$ . Bei  $61\text{--}63^\circ\text{C}/15\text{--}20$  Torr destillieren 9.5 g (1) (59%). Die weiteren Arbeiten werden unter  $\text{N}_2$  in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. 9.4 g (58.2 mmol) (1) werden in 50 ml Petrolether gelöst und

[\*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. J. Schulze  
Fachbereich Chemie der Universität Essen – GHS  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1