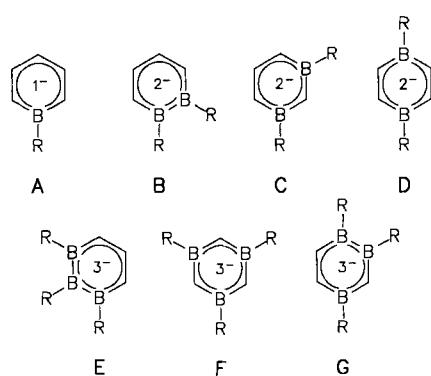


Ein $\mu\text{-}\eta^6\text{-}1,3,5\text{-Triboratabenzolbis(cyclopentadienylcobalt)-Tripeldeckerkomplex}^{**}$

Thomas Deforth, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

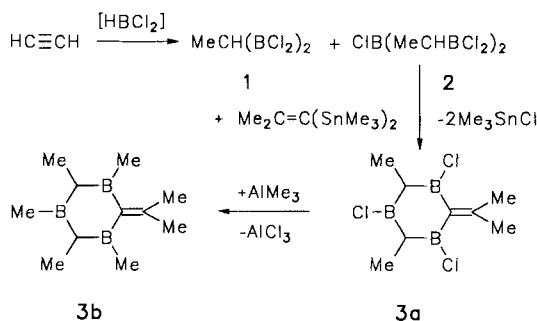
Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Reihe sechsgliedriger Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen konnten Derivate von Boratabenzol A^[1] und den Diboratabenzolen B^[2], C^[3] und D^[4] synthetisiert werden. Von den möglichen Triboratabenzol-Isomeren E–G sind bisher weder Metallkomplexe noch die freien Tri-Anionen bekannt, deren *arachno*-Gerüste sich durch 2e-Oxidation in die anionischen *nido*-Cluster der 2,3,4- und 2,3,5-Tricarbahexaborane^[5, 6] umwandeln lassen sollten. Für die Bildung von F könnte die Deprotonierung von



1,3,5-Triethyl-2,4,6-trimethyl-1,3,5-triboracyclohexan^[7] oder von 1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan^[8] geeignet sein. Wir stellen hier eine andere Strategie zum Aufbau von Metallkomplexen von Triboratabenzol F über 2-Isopropyliden-1,3,4,5,6-pentamethyl-1,3,5-triboracyclohexan **3b** vor. Durch eine η^2 -Wechselwirkung des CpCo-Komplexfragments ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) mit der exocyclischen Doppelbindung in **3b** erfolgt eine metallinduzierte Wasserstoff-Wanderung und η^6 -Komplexbildung des Ringgerüsts. Daraus entsteht mit einem weiteren CpCo-Komplexfragment der Tripeldecker **6**.

Die Hydroborierung von Acetylen mit HBCl_2 ^[9] bei -60°C liefert 1,1-Bis(dichlorboryl)ethan **1**^[10] und als Nebenprodukt Bis(1-dichlorborylethyl)chlorboran **2**^[11]. Durch eine Zinn/Bor-Austauschreaktion mit 1,1-Bis(trimethylstannyl)isobuten gelingt der Ringschluß von **2** zu 1,3,5-Trichlor-2-isopropyliden-



[*] Prof. Dr. W. Siebert, T. Deforth, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6621/56-4197

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

4,6-dimethyl-1,3,5-triboracyclohexan **3a**, dessen Methylierung mit AlMe_3 zu **3b** führt. Die Verbindungen **1**–**3** sind luftempfindliche Flüssigkeiten. **2** und **3** haben jeweils zwei Chiralitätszentren und liegen als Diastereomeren-Gemisch vor. Dies zeigt sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in den doppelten Signalsätzen mit gleichen Kopplungsmustern. Da sich die Isomere nicht auf trennen lassen, können die Signalgruppen auch nicht den jeweiligen Stereoisomeren zugeordnet werden.

Um die Ligandeneigenschaften zu untersuchen haben wir **3b** zunächst mit $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) umgesetzt und dabei einen gelben Feststoff erhalten, dessen spektroskopische Daten nicht auf die η^2 -Komplexbildung der exocyclischen Doppelbindung, sondern

auf den σ -Komplex **4**

mit zwei Pt-C-Bindungen hinweisen. Im ^1H -NMR-Spektrum belegt ein entsprechendes Kopplungsmuster die Umwandlung der Isopropyliden- in die Isopropyl-Gruppe durch eine 1,4-Wasserstoff-Wanderung von einer MeCH -Einheit zum exocyclischen C-Atom. Die geringe Hochfeld-Verschiebungen der ^{11}B -NMR-Signale deuten auf eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Platinatom und den Borylgruppen hin, die durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt wird^[12].

Abbildung 1 zeigt den C_3B_3 -Heterocyclus in der Wannenform mit den σ -Bindungen Pt-C2 und Pt-C4 sowie großen Abständen

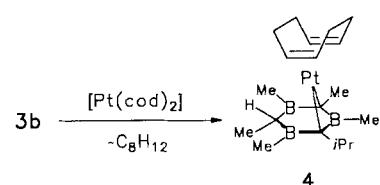
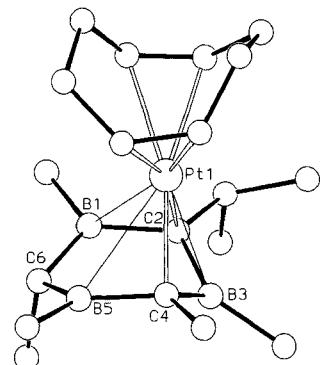
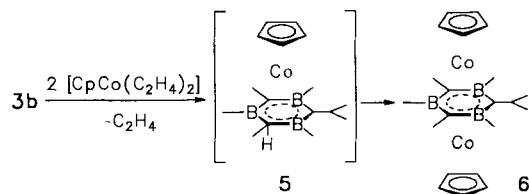


Abbildung 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Pt1-C2 2.163(6), Pt1-C4 2.111(6), Pt1-B1 2.593(7), Pt1-B3 2.449(7), Pt1-B5 2.658(7), B1-C2 1.563(9), C2-B3 1.556(9), B3-C4 1.551(9), C4-B5 1.542(9), B5-C6 1.590(9), C6-B1 1.572(8), C6-B1-C2 119.6(5), B1-C2-B3 116.5(5), C2-B3-C4 108.6(5), B3-C4-B5 116.4(5), C4-B5-C6 119.4(5), B5-C6-B1 110.3(5).



zwischen dem Pt- und den B-Atomen. Die Koordination am Platinatom ist annähernd quadratisch-planar; es tritt auch in Lösung keine agostische Wechselwirkung Pt-H-C6 unter Bildung eines 18-VE-Komplexes auf.

Eine in **3b** durch ein CpCo-Komplexfragment induzierte 1,4-Wasserstoff-Verschiebung lässt den reaktiven 18-VE-Komplex **5** erwarten, ein Analogon der Cyclopentadienylcobalt-2,3-dihydro-1,3-diborol-Komplexe^[14], der glatt mit einer CpCo-Einheit zu Tripeldeckerkomplexen aufgestockt werden kann. Bei Raumtemperatur ergibt die Umsetzung mit $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ unter Ethylenabspaltung den olivgrünen Tripeldeckerkomplex **6** und eine rote Verbindung **5'**, deren Konstitution noch nicht ge-



klärt ist^[15]. Die Signale im Bereich von $+10 \geq \delta \geq -50$ im ^1H -NMR-Spektrum von paramagnetischem **6** sind stark verbreitert. Durch Oxidation mit AgBF_4 entsteht der diamagnetische 30-VE-Tripeldecker $\mathbf{6}^+ \text{BF}_4^-$, dessen NMR-spektroskopische Daten die Tripeldecker-Anordnung belegen. Das Auftreten eines Septetts und eines Doublets signalisiert wie bei **4** die Umwandlung der Isopropyliden-Gruppe von **3b** in einen Isopropyl-Substituenten.

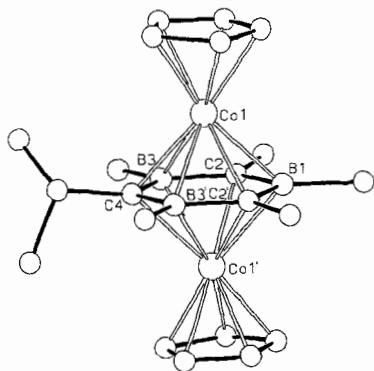


Abb. 2. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Co1-B1 2.200(5), Co1-C2 2.129(5), Co1-C2' 2.151(5), Co1-B3 2.229(6), Co1-B3' 2.220(5), Co1-C4 2.217(5), B1-C2 1.519(8), C2-B3 1.545(9), B3-C4 1.521(7); C2'-B1-C2 113.4(6), B1-C2-B3 125.7(5), C2-B3-C4 116.2(3), B3-C4-B3' 122.8(6).

Im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt das Signal bei $\delta = 19$ das bifacial mit CpCo-Komplexfragmenten koordinierte 1,3,5-Triboratabenzol an.

Die Kristallstrukturanalyse von **6** bestätigt, daß beide Co-Atome η^6 an den planaren C_3B_3 -Ring gebunden sind (Abb. 2). Erwartungsgemäß ist der Co-Co-Abstand mit 3.14 Å kürzer als in

den analogen 31-VE-Tripeldeckerkomplexen^[16] (3.30 Å) mit dem kleineren 2,3-Dihydro-1,3-diboroly-Brückenliganden (C_3B_2 -Ring). Die B-C-Abstände im Ring sind nahezu gleich lang (1.519(8)–1.545(9) Å). Damit weisen unsere Ergebnisse erstmals den 3e-Liganden C_3B_3 in den Tripeldeckerkomplexen **6** und **6** $^+$ nach, in denen formal das Triboratabenzol **F** durch die kationischen CpCo-Komplexfragmente stabilisiert wird. Für die Bildung von **6** postulieren wir den Sandwichkomplex **5** als Intermediat, der noch nicht isoliert werden konnte.

Experimentelles

2: Zur Lösung von BCl_3 (0.4 mmol) in 100 mL Hexan wird bei -78°C unter ständigem Einleiten von Acetylen langsam Trimethylsilan (0.4 mmol) in 100 mL Hexan getropft (In-situ-Synthese von HBCl_2 [17]). Nach Auftauen und Entfernen des Hexans werden **1** (23% Ausb., Sdp. 65°C/50 Torr) und **2** (10% Ausb., Sdp. 110 °C/50 Torr) erhalten. **2**: ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.32$ (br. q, 2 H, CH), 2.12 (br. q, 2 H, CH), 1.07 (d, 6 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.33$ Hz, CH_3), 1.00 (d, 6 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.50$ Hz, CH_3); ^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 42$ (br. CH), 13.66 (CH_3), 13.34 (CH_3); ^{11}B -NMR (64.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 74$ (1 B), 61 (2 B); EI-MS: m/z (%): 266 (0.5) [$M^+ - \text{Cl}^-$], 231 (3.8) [$M^+ - \text{Cl}^-$].

3a: Zu 50 mL Toluol werden bei -50°C gleichzeitig $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{SnMe}_3)_2$ (19 mmol) [18] und **2** (18 mmol) in jeweils 25 mL Toluol innerhalb von 2 h unter Röhren getropft. Nach Auftauen (innerhalb von ca. 15 h), Entfernen des Lösungsmittels und einätigem Abtrennen von Me_3SnCl bei 5 Torr ergibt die Destillation bei 36°C/0.005 Torr **3a** in 91% Ausb. ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.94$ (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.85 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (d, 6 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.06$ Hz, CHCH_3), 1.31 (d, 6 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.05$ Hz, CHCH_3), 1.10 (br. q, 2 H, CH); ^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 173.2$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 165.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 44 (br. CH), 28.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 12.1 (CHCH_3), 11.9 (CHCH_3); ^{11}B -NMR (64.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 71$ (1 B), 69 (2 B); EI-MS: m/z (%): 248(51) [M^+], 219 (54) [$M^+ - \text{Cl}^-$].

3b: Zu **3a** (7.0 mmol) in 20 mL Pentan werden bei -50°C langsam 20 mL einer äquimolaren AlMe_3 /Pentan-Lösung getropft. Nach Auftauen und Entfernen des Solvens ergibt die Destillation **3b** (85% Ausb., Sdp. 35°C/0.1 Torr). ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.38$ (br. q, 2 H, CHCH_3), 2.18 (br. q, 2 H, CHCH_3), 1.78 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.75 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.0$ Hz, 6 H, CHCH_3), 1.29 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.0$ Hz, 6 H, CHCH_3), 0.95 (s, 6 H, BCH_3), 0.91 (s, 6 H, BCH_3), 0.72 (s, 3 H, BCH_3), 0.61 (s, 3 H, BCH_3); ^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.9$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 129.2 ($\text{C}(\text{H}_3)_2$), 50 (br., CH), 48 (br., CH), 26.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 13.8 (CHCH_3), 12.2 (CHCH_3), 8.3 (br., BCH_3); ^{11}B -NMR (64.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 82$ (1 B), 80 (2 B); EI-MS: m/z (%): 188 (6) [M^+], 173 (5) [$M^+ - \text{CH}_3$], 158 (3) [$M^+ - 2\text{CH}_3$].

4: Zur Lösung von $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ (1.0 mmol) in 15 mL Benzol werden 0.8 mL einer 1.5 M Lösung von **3b** in Benzol gespritzt und 12 h gerührt. Nach Abziehen des Solvens

liefert die Säulenchromatographie (Al_2O_3 , deaktiviert mit 6% H_2O) des gelben Rückstands mit Hexan als Laufmittel **4** in 33% Ausb., Schmp. 65°C. ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.1$ –5.0 (m, 4 H, CH_{cod}), 2.99 (m, 1 H, CHCH_3), 1.99 (s, $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 25.5$ Hz, 3 H, CH_3), 1.7–1.15 (m, 8 H, $\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 1.47 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.77$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.31 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.86$ Hz, 3 H, CHCH_3), 1.11 (d, 3 H, CHCH_3), 1.08 (s, 3 H, BCH_3), 0.89 (s, 3 H, BCH_3), 0.86 (s, 3 H, BCH_3), 0.62 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.67$ Hz, $J(\text{Pt},\text{H}) = 23.2$ Hz, 1 H, CHCH_3); ^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 100.54$ (CH_{cod}), 97.58 (CH_{cod}), 96.86 (CH_{cod}), 95.20 (CH_{cod}), 33.84, 30.80 ($\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 29.93 ($\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 29.23 ($\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 27.72 ($\text{CH}_{2,\text{cod}}$), 26.33, 25.22, 18.97, 18.89, 7.5 (br.), 6.7 (br.); ^{11}B -NMR (64.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 62$ (2 B), 52 (1 B); EI-MS: m/z (%): 490 (100) [M^+].

6: Zu 1.8 mmol $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in 10 mL Pentan werden 0.7 mL einer 1.5 Lösung von **3b** in Benzol gespritzt, 12 h gerührt und nach Entfernen des Solvens wird das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch aufgearbeitet (Al_2O_3 , deaktiviert mit 6% H_2O): Mit Hexan wird rotes **5'** (5% Ausb., Schmp. 22°C) und olivgrünes **6** (8% Ausb., Schmp. 78°C) eluiert. **5'**: ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.44$ (s, 5 H), 1.24 (br. s, 9 H), 0.77 (br. s, 9 H), -0.1 (br. s, 3 H); ^{13}C -NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 83$ (br.), 80.8, 14.9, 0 bis -7 (mehrere breite Signale); ^{11}B -NMR (64.2 MHz, C_6D_6): $\delta = 28.6$ (1 B), 11.8 (2 B); EI-MS: m/z (%): 311 (43) [$M^+ + 1$]. **6**: EI-MS: m/z (%): 435 (62) [M^+], 311 (100) [$M^+ - \text{CpCo}$], 189 (36) [Cp_2Co^+], 124 (13) [CpCo^+]; CV (DME, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$): $E^\circ = -0.22$ (rev. Ox), -1.24 (rev. Red.), -2.41 (irrev. Red.).

6 $^+$: Oxidation von **6** mit äquimol. AgBF_4 in Et_2O ergibt dunkelgrünes **6** $^+ \text{BF}_4^-$ (95% Ausb., Schmp. $>200^\circ\text{C}$ Zers.). ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.69$ (s, 10 H, C_5H_5), 3.67 (sept., 1 H, CHCH_3), 2.67 (s, 6 H, CHCH_3), 1.64 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.03$ Hz, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (s, 3 H, BCH_3), 1.31 (s, 6 H, BCH_3); ^{13}C -NMR (50 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 81.9$ (C_5H_5), 37.7 (CH), 26.6 (CH_3), 25.1 (CH_3), 3 (br. BCH_3); ^{11}B -NMR (64.2 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 19$, 0 (BF_4^-); FD $^+$ -MS: m/z (%): 435 (100) [M^+].

Ein eingegangen am 7. November 1994 [Z 7456]

Stichworte: Borverbindungen · Cobaltverbindungen · Heteroarene · Platinverbindungen · Tripeldeckerkomplexe

- [1] G. E. Herberich, *Comprehensive Organometallic Chemistry* **1982**, 1, 392–399, zit. Lit.; A. J. Ashe III, P. Shu, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1804.
- [2] G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 642.
- [3] C. Balzereit, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2394–2396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2306–2308.
- [4] G. E. Herberich, B. Heßner, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3115–3127.
- [5] R. N. Grimes, C. L. Bramlett, R. L. Vance, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1066–1070.
- [6] A. Feßenbecker, A. Hergel, R. Hettrich, V. Schäfer, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2205–2210.
- [7] R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 515.
- [8] H. Hess, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 2334–2337; P. Krohmer, J. Goubeau, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1347–1361.
- [9] H. C. Brown, N. Ravindran, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2396.
- [10] G. Knörzer, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 15–18.
- [11] T. Deforth, geplante Dissertation, Universität Heidelberg, **1995**.
- [12] 4: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.293(12)$, $b = 9.772(18)$, $c = 13.410(18)$ Å, $\alpha = 91.39(9)$, $\beta = 97.00(9)$, $\gamma = 109.38(9)^\circ$, $V = 1015$ Å 3 , $Z = 2$; 5900 Reflexe (Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, ω -Scan, $T = -55^\circ\text{C}$, $\theta_{\max} = 30^\circ$), Strukturlösung mit Direkten Methoden [13], Verfeinerung (Pt, C, B anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe isotrop, 227 Parameter) mit allen Reflexen gegen F^2 [13]: $wR2 = 0.091$, $R1 = 0.036$ (für 5242 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). 6: tetragonal, Raumgruppe $P4_2/2_2$, $a = b = 8.781(4)$, $c = 27.926(14)$ Å, $V = 2153$ Å, $Z = 4$; 3164 Reflexe (Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, ω -Scan, $T = -55^\circ\text{C}$, $\theta_{\max} = 30^\circ$), Strukturlösung mit Direkten Methoden [13], Verfeinerung (Co, C, B anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe isotrop, 133 Parameter) mit allen Reflexen gegen F^2 [13]: $wR2 = 0.131$, $R1 = 0.047$ (für 1868 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Das Molekül hat eine kristallographisch bedingte, zweizählige Achse durch B1 und C4, wobei die Methylgruppe an B1 und die Isopropylgruppe an C4 fehlgeordnet sind. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401419 (6) und 401420 (4) angefordert werden.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELSX86, Universität Göttingen, **1986**, SHEXL 93, Universität Göttingen, **1993**.
- [14] J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. H. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wade, *Organometallics* **1983**, 2, 1666–1674.
- [15] NMR- und MS-Daten des roten **5'** deuten auf die Verbindung $[(\text{MeC})_4(\text{MeB}_3)_3\text{CoCp}]$ hin, die durch Umwandlung der Isopropyliden-Gruppe in zwei MeC-Einheiten entstanden sein könnte.
- [16] M. Enders, B. Gangnus, R. Hettrich, Z. Magos-Martin, M. Stephan, H. Pritzkow, W. Siebert, U. Zenneck, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2197–2203.
- [17] R. Soundarajan, D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2274–2275.
- [18] T. N. Mitchell, W. Reimann, *Organometallics* **1986**, 5, 1991–1997.