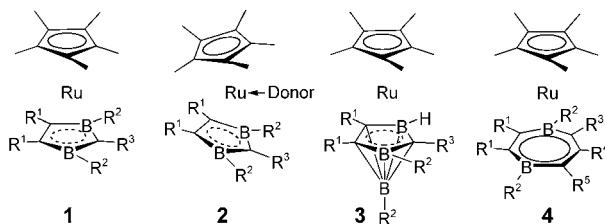


(η^7 -4-Borataborepin)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium-Komplexe: Ruthenocen-Analoga mit einem neuen C_5B_2 -Liganden**

Yong Nie, Hans Pritzkow, Chunhua Hu, Thomas Oeser, Bettina Bach, Thomas Müller und Walter Siebert*

Professor Michael Veith zum 60. Geburtstag gewidmet

Die violetten Sandwichkomplexe **1**^[1] mit formal 16 Valenzelektronen (VE) sind entlang des B···B-Vektors des Heterocyclus wie die analogen grünen Eisen-Verbindungen (Faltungswinkel $\alpha = 41.3^\circ$)^[2] gefaltet. Darauf beruht ihre bemerkenswerte Reaktivität, die zur Bildung klassischer 18-VE-Komplexe führt. Durch Koordination der Donor-Liganden :CO und :CN-R am Ru-Atom entstehen die gelben Addukte **2**



mit jeweils reduziertem Faltungswinkel ($\alpha < 20^\circ$),^[1a] und durch Einbau von Borandiyl ([:BH] aus $BH_3\text{-THF}$) sowie von Schwefel (aus H_2S) bilden sich Ruthenacarborane (**3**) bzw. Ruthenathiocarborane. Phosphane ergeben mit **1** die Donor-Acceptor-Komplexe **1-PH₂R** ($R = H, Ph$), wohingegen die Triorganylphosphan-Addukte **1-PR₃** ($R = Me, Ph$) instabil sind. Mit *tert*-Butylphosphaacetylen ($:P\equiv C-CMe_3$) wird keine Adduktbildung, sondern der Einbau in **1** beobachtet, wobei bisher nicht geklärt ist, welches der möglichen Isomere des Ruthenaphosphacarborans entstanden ist.^[1b]

[*] Y. Nie, Dr. H. Pritzkow, Dr. B. Bach, Dr. T. Müller, Prof. Dr. W. Siebert
Anorganisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

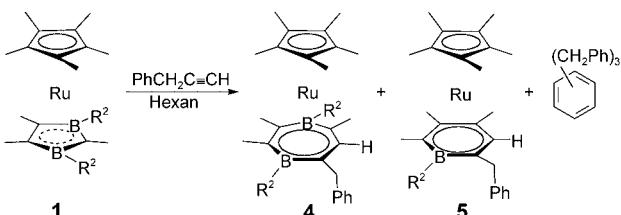
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-545-609
E-mail: walter.siebert@urz.uni-heidelberg.de

Dr. C. Hu
Institut für Anorganische Chemie
RWTH Aachen
Professor Pirlet Straße 1, 52056 Aachen (Deutschland)

Dr. T. Oeser
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. U. Englert (Aachen) für die Möglichkeit zur Durchführung von Kristallstrukturanalysen.

Wir berichten hier, dass die Einschiebung von terminalen Alkinen in den Heterocyclus von **1** zur Bildung der neuartigen 18-VE-Komplexe **4** mit dem η^7 -4-Borataborepin als 6e-Liganden führt, während mit Diorganylacetylenen die Boratabenzol-Komplexe **5** entstehen. Die Umsetzung von **1** mit 3-Phenyl-1-propin (Schema 1) in Hexan ergibt das gelbe,



Schema 1. Insertion eines terminalen Alkins in **1** unter Bildung der 4-Borataborepin-Komplexe **4**. $R^2 = CH_2SiMe_3$ (**4a**), $R^2 = Me$ (**4b**).

relativ luftstabile **4a** mit einem breiten ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 29$ ppm (das Signal von **1a** liegt bei $\delta = 21.7$ ppm). Da kein ^{11}B -NMR-Signal im Hochfeldbereich auftritt, kann das Vorliegen eines Ruthenacarborans mit einem apicalen Boratom ausgeschlossen werden. Das EI-Massenspektrum bestätigte die Bildung von **4a** ($m/z = 630, [M^+]$); des Weiteren deutete ein schwaches Signal bei $m/z = 532$ ($[4a-BCH_2SiMe_3]^+$) auf den Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{boratabenzol})]$ (**5a**, $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$) hin. Als weiteres Nebenprodukt wurde Tribenzylbenzol massenspektrometrisch identifiziert. Die Molekülstruktur von **4a**^[3] (Abbildung 1) besteht aus einem neuartigen Sandwichkomplex mit dem 4-Borataborepin-Liganden, entstanden durch Insertion der $C\equiv C$ -Gruppierung des Alkins in eine B-C-Bindung von **1a**.^[5] Da dessen Bindungen B1-C2 und B3-C2 äquivalent sind, reagieren beide mit dem Alkin unter Bildung von Enantiomeren (im Kristall nachgewiesen).^[3]

Der siebengliedrige Ring in **4a** zeigt eine geringere Faltung entlang des B···B-Vektors ($\alpha = 26^\circ$), und die Ru-B-Abstände (2.527, 2.542 Å) sind signifikant größer als in **1a**.^[5] Die Ru-C-Bindungen variieren zwischen 2.203 (Ru-C4) und 2.345 Å (Ru-C2). Infolge der Bindungen zwischen dem Ru-Atom und dem größeren Ring sind dessen exocyclische α -Atome zum Ru-Atom geneigt (mit Ausnahme der borständigen α -Kohlenstoffatome C16 und C20, die in die entgegengesetzte Richtung weisen).

Der Einfluss der voluminösen Silylgruppen in **4a** wird sichtbar beim Vergleich mit **4b**, das durch Umsetzung des violetten **1b** mit 3-Phenyl-1-propin in Hexan (Schema 1) hergestellt wurde. Laut MS liegt das gelbe Produkt als Mischung des erwarteten 4-Borataborepin-Komplexes **4b** und der Boratabenzol-Verbindung **5b** vor. Die Strukturanalyse von **4b**^[3] belegt, dass die meisten Bindungslängen und Winkel ähnlich zu jenen in **4a** sind (Abbildung 1). Unterschiede beruhen auf dem Fehlen der Silylgruppen: Die Ru-B-Bindungslängen von 2.429 und 2.443 Å sind bedeutend kürzer als jene in **4a**, und die Faltung entlang des B···B-Vektors beträgt mit $\alpha = 12.5^\circ$ nur die Hälfte von der in **4a**. Der siebengliedrige C_5B_2 -Ring ist nahezu parallel zum Cp^* -Ring

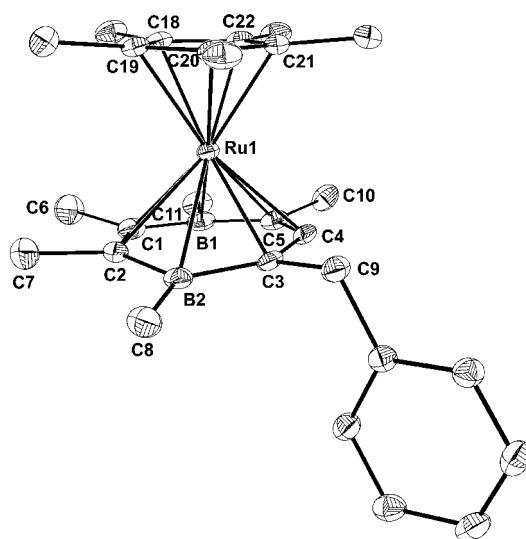
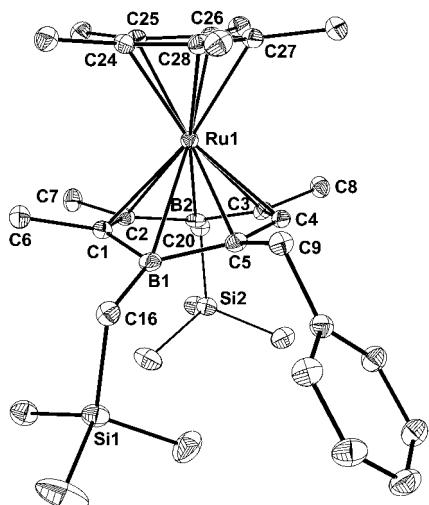
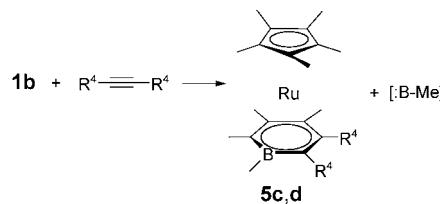


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **4a** (oben) und **4b** (unten). Wasserstoffatome sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: **4a**: Ru–C_{Cp*} 2.172(3)–2.205(3), Ru–C1 2.287(3), Ru–C2 2.345(3), Ru–B2 2.542(3), Ru–C3 2.311(3), Ru–C4 2.203(3), Ru–C5 2.303(3), Ru–B1 2.527(3), B1–C5 1.531(4), C5–C4 1.409(4), C4–C3 1.412(4), C3–B2 1.524(4), B2–C2 1.540(4), C2–C1 1.413(4), C1–B1 1.545(4). **4b**: Ru–C_{Cp*} 2.178(3)–2.201(3), Ru–C2 2.332(3), Ru–B2 2.443(3), Ru–C3 2.299(3), Ru–C4 2.234(3), Ru–C5 2.315(3), Ru–B1 2.429(4), Ru–C1 2.330(3), B2–C3 1.520(5), C3–C4 1.415(4), C4–C5 1.400(4), C5–B1 1.528(5), B1–C1 1.531(5), C1–C2 1.415(5), C2–B2 1.542(5).

angeordnet (Diederwinkel zwischen den besten Ebenen: 6.6°).

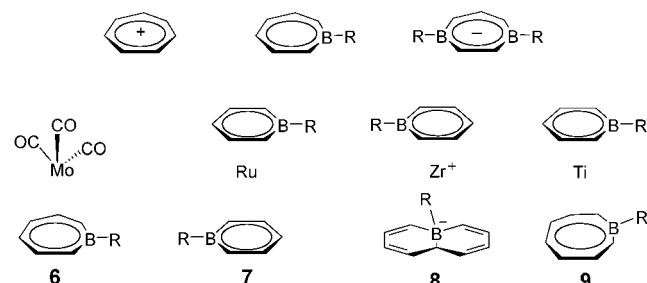
Zur Bestätigung der massenspektrometrischen Hinweise auf die unerwartete Bildung der Boratabenzol-Komplexe **5a,b** wurde die Stabilität von **4a** in Lösung ¹¹B-NMR-spektroskopisch über einen längeren Zeitraum untersucht. Im Verlauf mehrerer Wochen vergrößerte sich das schwache Signal bei $\delta = 16$ ppm und zeigte damit die Entstehung des Boratabenzol-Komplexes **5a** aus **4a** an. Die Umsetzungen von **1b** mit 3-Hexin und Di-*p*-tolylacetylen führten direkt zu den Boratabenzol-Komplexen **5c,d** (identifiziert durch MS und bestätigt durch eine Kristallstrukturanalyse von **5c**).^[6]

Offensichtlich führen die sterischen Verhältnisse in den erwarteten, peralkylierten Komplexen **4c,d** zur vollständigen Eliminierung einer Methylborandiyl-Gruppierung [B–Me], während **4a,b** in Lösung nur langsam [B–R²] abgeben (Schema 2).



Schema 2. Insertion von disubstituierten Acetylenen in **1b** unter Bildung der Boratabenzol-Komplexe **5**. R⁴ = Et (**5c**), R⁴ = *p*-Tolyl (**5d**).

Wie Boratabenzole^[7a] fungieren die 4-Borataborepine in **4** als 6e-Liganden, in denen die $-C=C$ -Einheit ($2e^-$) und die $=C=C$ -Einheit ($4e^-$) zwar durch zwei Boratome getrennt, aber elektronisch durch ihre p_z -Orbitale verknüpft sind, was durch die kurzen B–C-Bindungen angezeigt wird. Das 4-Borataborepin ist formal vom Tropyliumion, C₇H₇⁺, und dem neutralen Borepin C₆H₆BR^[8a] (ein 6e-Ligand in **6** mit R = Cl^[8b]) durch



Experimentelles

4a: Das violette **1^[1a]** (244 mg, 0.47 mmol) wurde in Hexan (10 mL) bei -45°C mit 3-Phenyl-1-propin (82 mg, 0.7 mmol) in Hexan (5 mL) versetzt. Nach 30 min wurde auf RT erwärmt, wobei eine gelbe Lösung entstand. Nach Filtration und Einengen des Filtrats im Vakuum wurde der ölige Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Das gelbe Eluat (Hexan/CH₂Cl₂, 4:1) wurde im Vakuum getrocknet: **4a** (100 mg, 34%). Für Röntgenstrukturuntersuchungen wurde **4a** aus einer CH₂Cl₂-Lösung bei RT kristallisiert, Schmp. 175°C ; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.39\text{--}7.17$ (m, 5H; Ph), 5.41 (s, 1H; CH), 3.86 (d, 1H; ²J(H,H) = 14.3 Hz, CH₂Ph), 3.07 (d, 1H; ²J(H,H) = 14.3 Hz, CH₂Ph), 1.94 (s, 3H; BCCH₃CH), 1.85 (s, 3H; =CCH₃), 1.80 (s, 3H; =CCH₃), 1.57 (s, 15H; C₅(CH₃)₅), 0.15 (s, 18H; SiMe₃), -0.28 (s, 2H; BCH₂), -0.51 ppm (s, 2H; BCH₂); ¹¹B-NMR (64 MHz, CDCl₃): $\delta = 34$ ppm (br.); ¹¹B-NMR (64 MHz, CD₂Cl₂): $\delta = 29$ ppm (br.); ¹³C-NMR (53 MHz, CDCl₃): $\delta = 143.3$, 128.8, 128.0, 125.4 (Ph), 117.4 (C₃-Einheit, zentrales C-Atom), 86.1 (C₅(CH₃)₅), 47.7 (CH₂Ph), 28.7 (BCCH₃CH), 19.8, 18.3 (BC=CCH₃), 9.7 (C₅(CH₃)₅), 1.02 ppm (SiMe₃). Die Signale der C(B)-Atome der Gruppierungen BC₃B, BCH₂Si und B-C= wurden nicht gefunden. EI-MS: *m/z* (%) = 630 [M⁺] (57), 615 [M⁺-CH₃] (11), 557 [M⁺-SiMe₃] (32), 532 [M⁺-SiMe₃-BCH₂] (66), 446 [M⁺-2SiMe₃-BCH₂-CH] (100). HR-MS: *m/z* ber. für ¹²C₃₃¹H₅₄²⁸Si₂¹¹B₂¹⁰²Ru: 630.2993, gef.: 630.2996, $\Delta = 0.3$ mmu.

4b wurde analog zu **4a** erhalten. 3-Phenyl-1-propin (58 mg, 0.5 mmol) in Hexan und **1b^[1a]** (140 mg, 0.38 mmol) in Hexan gaben eine gelbe Reaktionsmischung. Durch Filtration wurde ein gelbes Produkt erhalten (40 mg, Mischung aus **4b**, **5b** und Tribenzylbenzol (MS)). Das Filtrat enthielt gelbes Produkt (150 mg, Mischung aus **4b** und **5b** (MS)), das umkristallisiert (CH₂Cl₂, RT) **4b** (81%) ergab, Schmp. 203–205°C; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.09\text{--}7.36$ (m, 5H; Ph), 5.54 (s, 1H; CH), 3.97 (d, 1H; ²J(H,H) = 14.7 Hz, CH₂Ph), 3.02 (d, 1H; ²J(H,H) = 14.7 Hz, CH₂Ph), 1.97 (s, 3H; BCCH₃CH), 1.92 (s, 3H; =CCH₃), 1.88 (s, 3H; =CCH₃), 1.57 (s, 15H; C₅(CH₃)₅), 0.68 (s, 3H; BCH₂), 0.61 ppm (s, 3H; BCH₂). ¹¹B-NMR (64 MHz, CDCl₃): $\delta = 26$ ppm (br.); ¹³C-NMR (53 MHz, CDCl₃): $\delta = 142.9$, 128.7, 127.9, 125.3 (Ph), 118.5, (C₃-Gruppe, zentrales C-Atom), 86.3 (C₅(CH₃)₅), 46.5 (CH₂Ph), 27.9 (BCCH₃CH), 22.2, 22.1 (BC=CCH₃), 9.5 ppm (C₅(CH₃)₅). Die Signale der C(B)-Atome der Gruppierungen BC₃B, BCH₂ und B-C= wurden nicht gefunden. EI-MS: *m/z* (%) = 486 [M⁺] (54), 444 [M⁺-BCH₃-CH] (41), [M⁺-CH₂Ph] (100). HR-MS: *m/z* ber. für ¹²C₂₇¹H₃₈¹¹B₂¹⁰²Ru: 486.2203, gef. 486.2218, $\Delta = 1.5$ mmu.

Eingegangen am 19. August 2004
Online veröffentlicht am 23. Dezember 2004

Stichwörter: Bor · Heterocyclen · Ringerweiterungen · Ruthenium · Sandwichkomplexe

- [1] a) T. Müller, M. Kaschke, M. Strauch, A. Ginsberg, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1685–1692; b) B. Bach, Y. Nie, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 429–437.
- [2] a) W. Siebert, R. Hettrich, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 215–217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 203–204; b) R. Hettrich, M. Kaschke, H. Wadebold, W. Weinmann, M. Stephan, H. Pritzkow, W. Siebert, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 487–494.
- [3] Kristallstrukturanalysen von **1a**, **4a** und **4b**: Intensitätsmessungen mit einem Bruker-AXS-SMART-CCD-Diffraktometer für **1a** bei $T = 103(2)$ K, für **4a** und **4b** mit einem Bruker-Apex-CCD-Diffraktometer bei $T = 120(2)$ K. Mo_{K α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, ω -Scans. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung nach der Methode der

kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 ; Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.^[4] **1a**: monoklin, $P2_1/c$, C₂₄H₄₆B₂RuSi₂, $a = 18.7559(8)$, $b = 8.9859(4)$, $c = 18.0098(8)$ Å, $\beta = 114.131(1)$ °, $V = 2770.1(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.231$ g cm⁻³; 38020 Reflexe ($\theta_{\text{max}} = 32$ °), 9545 unabhängige Reflexe [*R*(int) = 0.0539]. $R1 = 0.0338$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.0823$ (alle Reflexe). **4a**: monoklin, $P2_1/n$, C₃₃H₅₄B₂RuSi₂, $a = 11.2417(7)$, $b = 19.6225(13)$, $c = 15.6347(10)$ Å, $\beta = 102.466(3)$ °, $V = 3367.6(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.242$ g cm⁻³; 53110 Reflexe ($\theta_{\text{max}} = 28.4$ °), 8451 unabhängige Reflexe [*R*(int) = 0.0820]. $R1 = 0.0477$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.0956$ (alle Reflexe). **4b**: triklin, $P\bar{1}$, C₂₇H₃₈B₂Ru, $a = 7.5443(6)$, $b = 8.8867(7)$, $c = 18.6554(15)$ Å, $\alpha = 87.062(4)$, $\beta = 88.683(4)$, $\gamma = 69.228(4)$ °, $V = 1167.88(16)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.380$ g cm⁻³; 18121 Reflexe ($\theta_{\text{max}} = 28.3$ °), 5778 unabhängige Reflexe [*R*(int) = 0.0391]. $R1 = 0.0401$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.0926$ (alle Reflexe). CCDC 244072, CCDC 244073 und CCDC 244074 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [4] a) G. M. Sheldrick, SHELXS86, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1986**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL97, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1997**; c) G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5.1, Program Package for Structure Solution and Refinement, Bruker Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, WI, **1998**.
- [5] **1a^[1a]** ein dunkelviolettes Öl, liefert in Hexan durch Kühlung geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturuntersuchung.^[3] Die Faltung beträgt 40.7° entlang dem B··B-Vektor des 1,3-Diborolyl-Rings, sehr ähnlich zu seinem grünen Eisen-Analogen.^[2] Die Ru-C2-Bindung [2.029 gegenüber Fe-C 1.899 Å^[2]] ist merklich kürzer als die anderen Ru-C-Bindungen des Heterocyclus.
- [6] Kristallstrukturanalysen von **5c**: Intensitätsmessungen mit einem Bruker-Apex-CCD-Diffraktometer bei 200 K, triklin, $P\bar{1}$, C₂₃H₃₇BRu, $a = 7.6752(9)$, $b = 8.928(1)$, $c = 16.051(2)$ Å, $\alpha = 92.905(2)$, $\beta = 93.060(2)$, $\gamma = 104.370(2)$ °, $V = 1061.6(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.33$ g cm⁻³; 6546 Reflexe ($\theta_{\text{max}} = 26.4$ °), 4077 unabhängige Reflexe [*R*(int) = 0.0193]. $R1 = 0.031$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.075$ (alle Reflexe). Hinterlegungsnummer: CCDC-256654. Massenspektrum von **5c**: HR-MS: *m/z* ber. für ¹²C₂₃¹H₃₇¹¹B¹⁰²Ru: 426.2031, gef. 426.2023, $\Delta = -0.8$ mmu; von **5d**: HR-MS: *m/z* ber. für ¹²C₃₃¹H₄₁¹¹B¹⁰²Ru: 550.2344, gef. 550.2338, $\Delta = -0.7$ mmu.
- [7] a) G. E. Herberich, H. Ohst, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 25, 199–236; b) G. E. Herberich, H. J. Becker, K. Carsten, C. Engelke, W. Koch, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 2382–2388.
- [8] a) A. J. Ashe III, F. J. Drone, C. M. Kausch, J. Kroker, S. M. Al-Taweeen, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 513–517; b) A. J. Ashe III, J. W. Kamp, W. Klein, R. Rousseau, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1112–1113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1065–1066, zit. Lit.
- [9] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 94–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 44.
- [10] A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, J. W. Kamp, V. G. Young, Jr., *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2104–2106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2014–2016.
- [11] X. Fang, D. Woodmansee, X. Bu, G. C. Bazan, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4648–4652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4510–4514.
- [12] MO-Rechnungen für **1** und **4** werden zurzeit durchgeführt. (Dr. I. Hyla-Kryspin, Universität Münster, Deutschland.)