

Synthese und dynamisches Verhalten von (Pentamethylcyclopentadienyl)boranen

Peter Jutzi* und Arnulf Seufert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 9. November 1978

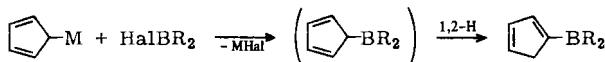
Die (Pentamethylcyclopentadienyl)borane **5**, **6** und **7** werden durch Umsetzung von Trimethyl-(pentamethylcyclopentadienyl)german (1) mit den Trihalogenboranen **2**, **3** und **4** dargestellt. Die Borane **8** und **9** sowie die Addukte **10** und **11** entstehen durch Reaktion von **5** mit Tetramethylstannan, Dimethylamin, Trimethylamin bzw. Pyridin. Die Verbindungen **5–9** besitzen eine fluktuierende Struktur infolge von sigmatropen Umlagerungen der Borylgruppen. Die Geschwindigkeit der Umlagerung hängt von der Lewis-Acidität des Boratoms ab.

Synthesis and Dynamic Behaviour of (Pentamethylcyclopentadienyl)boranes

The (pentamethylcyclopentadienyl)boranes **5**, **6** and **7** are synthesized by reaction from trimethyl-(pentamethylcyclopentadienyl)germane (1) with the halogenoboranes **2**, **3** and **4**. The boranes **8** and **9** and the adducts **10** and **11** are formed by reaction of **5** with tetramethylstannane, dimethylamine, trimethylamine and pyridine, resp. The compounds **5–9** have a fluctational structure owing to sigmatropic rearrangements of the boryl groups. The speed of these rearrangements depends on the Lewis acidity of the boron atom.

In allen bisher bekannten Cyclopentadienylboranen ist der Borylligand immer vinylisch an den Cyclopentadienring gebunden, wie durch Arbeiten von Paetzold¹⁾, Mikhailov²⁾ und aus unserem Arbeitskreis³⁾ gezeigt werden konnte. Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, daß in Vinylposition eine (p-p) π -Rückbindung aus dem π -System in das leere p_z-Orbital am Boratom möglich ist, die eine Bindung in Vinylstellung eindeutig energetisch begünstigt.

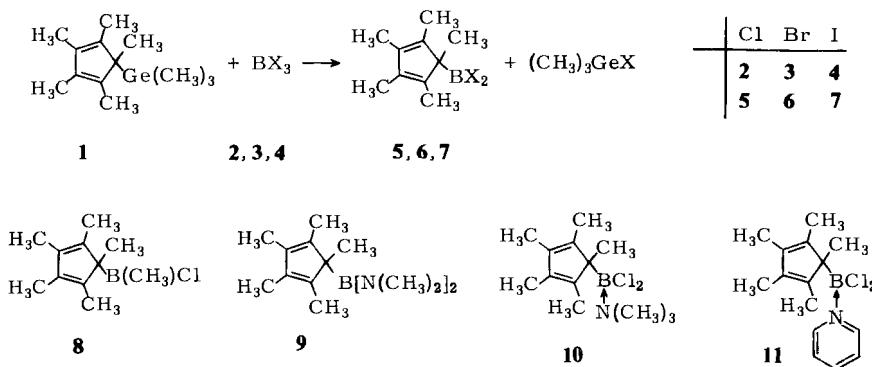
Cyclopentadienylborane werden durch Umsetzung von Cyclopentadienylalkaliverbindungen bzw. von Cyclopentadienylsilanen und -stannanen mit Halogenboranen hergestellt^{1–3)}. Hierbei müssen zwangsläufig Isomere mit allylständiger Borylgruppe durchlaufen werden, die sich durch Prototropie in die stabileren Vinylisomeren umlagern.



Im Rahmen unserer Untersuchungen über das dynamische Verhalten von Cyclopentadienylverbindungen von Hauptgruppenelementen⁴⁾ waren wir an solchen Cyclopentadienylboranen interessiert, in denen der Borylligand in Allylstellung fixiert ist und somit grundsätzlich zu sigmatropen Umlagerungen befähigt sein sollte. Wir haben deshalb nach einem Cyclopentadiensystem gesucht, das statt der Wasserstoffatome nicht wanderungsfähige Liganden trägt. Durch Untersuchungen an methylsubstituierten Cyclopentadienen war bekannt, daß die sigmatrope Wanderung einer Methylgruppe eine sehr hohe Aktivierungsenergie erfordert⁵⁾. Wir haben deshalb

Versuche zur Synthese von am Cyclopentadienring fünffach methylierten Cyclopentadienylboranen angestellt, über deren Ergebnisse wir im folgenden berichten.

In Analogie zu dem von uns eingeführten Syntheseverfahren für Cyclopentadienylborane mit vinylständiger Borylgruppe³⁾ haben wir Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)german (1) mit den Trihalogenboranen 2 und 3 umgesetzt. Schon unter sehr milden Bedingungen erfolgt eine quantitative Reaktion (NMR-spektroskopisch überprüft) zu den gewünschten Dihalogen(pentamethylcyclopentadienyl)boranen 5 und 6⁶⁾. Das Diijodboran 7 entsteht analog aus 1 und 4, setzt sich jedoch mit 4 sehr schnell zu einem kationischen Carbaboran-Cluster um⁷⁾, so daß wir es nur NMR-spektroskopisch nachweisen konnten. Zur Synthese von 5 und 6 kann statt der Germaniumverbindung 1 auch das analoge Stannan eingesetzt werden; hier gestaltet sich allerdings die Abtrennung des Halogentrimethylstannans von den Boranen etwas schwieriger.



Der Austausch von Chlorsubstituenten in 5 gelingt nach in der Borchemie üblichen Methoden. So führt die Umsetzung von 5 mit Tetramethylstannan zum Chlor(methyl)-(pentamethylcyclopentadienyl)boran (8); eine Zweitsubstitution mit Tetramethylstannan ist nicht möglich. Das Dimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)boran konnte erst kürzlich aus Pentamethylcyclopentadienyllithium und Chlor(dimethyl)boran dargestellt werden⁸⁾. Das Bis(dimethylamino)(pentamethylcyclopentadienyl)boran (9) entsteht bei der Reaktion von 5 mit vier Äquivalenten Dimethylamin. Wird in derartigen Substitutionsreaktionen der entstehende Chlorwasserstoff nicht mit Hilfsbasen abgefangen, kann er eine Spaltung der Bor-Kohlenstoff-Bindung im jeweiligen (Pentamethylcyclopentadienyl)boran bewirken. So erhält man beispielsweise bei der Umsetzung von 5 mit Methanol statt des Dimethoxy(pentamethylcyclopentadienyl)borans die Spaltprodukte Pentamethylcyclopentadien und Chlordimethoxyboran.

Der Lewis-Säure-Charakter von 5 zeigt sich sehr deutlich bei der Reaktion mit Trimethylamin bzw. Pyridin; hierbei entstehen quantitativ die Addukte 10 und 11.

Die Verbindungen 5, 6 und 8 erweisen sich als recht anfällig gegenüber Luft und Feuchtigkeit, die Borane 9, 10 und 11 sind dagegen wie erwartet weit weniger empfindlich. Im Vergleich zu den am Cyclopentadienring unsubstituierten Boranen sind die permethylierten Cyclopentadienylborane thermisch wesentlich stabiler. Allerdings treten auch hier, besonders bei 6 und 8, bei der destillativen Aufarbeitung merkliche Ausbeuteverluste

durch Polymerisation auf. Eine Diels-Alder-Dimerisierung¹⁾ haben wir in keinem Fall beobachtet.

Struktur und Bindungsverhältnisse

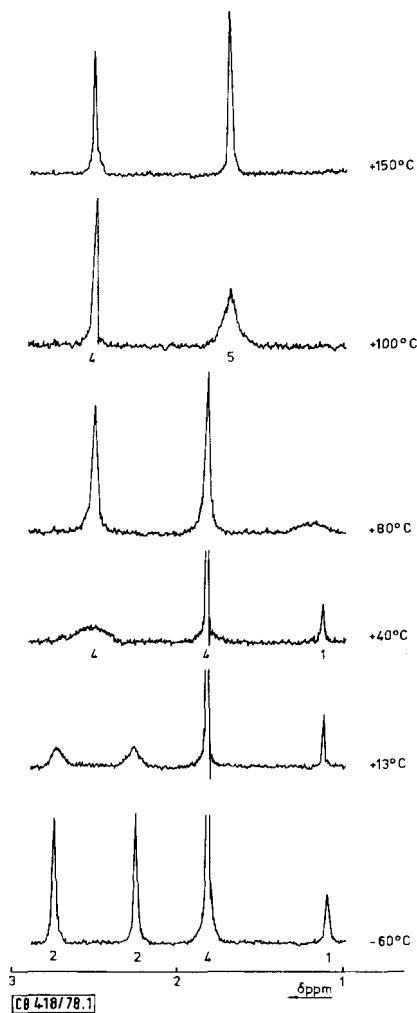
Die Frage, ob (Pentamethylcyclopentadienyl)borane eine fluktuierende Struktur besitzen, läßt sich mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie beantworten (¹³C-Spektren s. exp. Teil). Für die Borane **5**–**8** beobachtet man in den bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) ein einziges, ausgemitteltes, scharfes Resonanzsignal für alle ringständigen Methylgruppen, was einer in bezug auf die ¹H-NMR-Skala sehr schnell verlaufenden sigmatropen Umlagerung der jeweiligen Borylgruppe entspricht. In den bei –80°C gemessenen Spektren tritt eine geringe Signalverbreiterung ein, das Einfrieren einer statischen Struktur ist bei dieser Temperatur noch nicht möglich. Die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren des Borans **9** sind in Abb. 1 aufgeführt. Im Unterschied zu **5**–**8** hat **9** bei Raumtemperatur bereits eine statische Struktur (Tab. 1): für die allylisch und vinylisch gebundenen Methylgruppen treten getrennte Signale auf, die sich bei Temperaturerhöhung langsam verbreitern, bei etwa 130°C koaleszieren und bei etwa 150°C ein scharfes, ausgemitteltes Resonanzsignal ergeben. Die Komplexe **10** und **11** schließlich besitzen über den gesamten betrachteten Temperaturbereich eine stereochemisch starre Struktur: für die chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen am Cyclopentadienring beobachtet man getrennte Resonanzsignale (Tab. 1).

Tab. 1. ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren der Verbindungen **5**–**11**, gemessen bei 35°C in CH₂Cl₂ gegen TMS bzw. BF₃·OEt₂

Verb.	¹ H-NMR CH ₃ (Ring)	Ligand-H	¹¹ B-NMR
5	1.81 s		59.9 s
6	1.85 s		59.5 s
7	1.82 s		—
8	1.78 s [5]	0.60 s [1]	70.1 s
9	1.12 s [1] 1.82 s [4]	2.51 s [4]	34.6 s
10	1.22 s [1] 1.85 s [2]; 2.07 s [2]	2.75 s [3]	13.1 s
11	1.35 s [9] 1.35 s; 2.02 s [6]	7.22–8.62 m [5]	10.9 s
^{a)}	1.50 s [1] 1.20 s [2]; 2.02 s [2]		

^{a)} In Pyridin.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Geschwindigkeit der sigmatropen Umlagerungen bei (Pentamethylcyclopentadienyl)boranen von der Lewis-Acidität des jeweiligen Boratoms abhängt. Sehr schnell verlaufende Umlagerungen beobachtet man bei den Halogen- bzw. Methylhalogenboranen **5**–**8**, die über ausgesprochen acide Boratome verfügen. In **9** wird der Lewis-Säure-Charakter durch (p-p) π -Rückbindung merklich reduziert, was sich in langsamer verlaufenden sigmatropen Umlagerungen niederschlägt. In **10** und **11** ist das Lewis-acide Zentrum durch Stickstoffbasen abgesättigt, diese Verbindungen besitzen eine statische Struktur.

Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von 9

Nach einfachen LCBO-Betrachtungen⁴⁾ sollten Cyclopentadienylverbindungen von Elementen der dritten Hauptgruppe dann als dihaptogebundene Species vorliegen, wenn das freie p-Orbital des jeweiligen Elementes nicht durch andere Liganden beansprucht wird. Eine derartige Struktur wurde beispielsweise für das gasförmige Cyclopentadienyl-dimethylaluminium nachgewiesen⁹⁾. Über die Struktur der Moleküle 5–8 im statischen Zustand können keine Aussagen gemacht werden, da es nicht gelungen ist, die dynamischen Prozesse einzufrieren. Bei Anwesenheit rückbindender Liganden wie auch beim Vorliegen von Donor-Akzeptor-Komplexen ist nach LCBO-Betrachtungen⁴⁾ eine monohapto-Struktur favorisiert, wie sie für das Boran 9 und für die Komplexe 10 und 11 nachgewiesen werden konnte.

Neben den Umlagerungen der Bis(dimethylamino)borylgruppe beobachtet man in den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren von **9** mit einer Rotationsbehinderung einen weiteren dynamischen Prozeß. Das Auftreten zweier Singulets für die vier N-ständigen Methylgruppen im bei -60°C aufgenommenen Spektrum spricht für das Vorliegen von zwei Paaren nicht äquivalenter Methylgruppen. Mit steigender Temperatur verbreitern sich diese Signale und koaleszieren schließlich bei 34°C . Es errechnet sich eine Aktivierungsenthalpie von 15.1 kcal/mol für einen Prozeß, dem eine gehinderte Rotation zugrunde liegt. In der Literatur sind für mehrere mono- und bisaminierte Borane Rotationsbehinderungen um die Bor-Stickstoff-Bindung beschrieben worden¹⁰⁾. Hierbei liegen die Rotationsbarrieren für Monoaminoborane bei 17–21, für Bisaminoborane bei 10–11 kcal/mol. Kalottenmodelle der Verbindung **9** zeigen nun allerdings sehr deutlich, daß stickstoffständige Methylgruppen und Methylgruppen des Cyclopentadiensystems sich stark behindern. Deshalb muß in diesem System auch die Möglichkeit einer Rotationsbehinderung um die Bor-Kohlenstoff-Bindung in Betracht gezogen werden. Für diese Interpretation sprechen die für ein Bisaminoboran relativ hohe Aktivierungsenergie sowie die Tatsache, daß Solventien mit Donoreigenschaften wie $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$ und $[\text{D}_6]\text{-Dimethylsulfoxid}$ die Rotationsbehinderung nicht beeinflussen.

Die chemischen Verschiebungen in den ^{11}B -Spektren der Verbindungen **5**, **6**, **8**, **9**, **10** und **11** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Ihre Werte entsprechen denjenigen vergleichbarer Alkylborverbindungen¹¹⁾. Unter Berücksichtigung von Anisotropieeffekten der Nachbargruppen kann aus den ^{11}B -NMR-Spektren auf die Elektronendichte am jeweiligen Boratom geschlossen werden¹¹⁾. Wie erwartet führt die Substitution eines Chlorsubstituenten in **5** gegen eine Alkylgruppe zu einer weiteren Entschirmung des Boratoms. Umgekehrt bewirken die Dimethylaminogruppen in **9** und noch ausgeprägter die koordinierten Basenmoleküle in **10** und **11** eine stärkere Abschirmung des Boratoms.

In den Massenspektren aller (Pentamethylcyclopentadienyl)borane, auch der Addukte **10** und **11**, sind die jeweiligen Molekülpeaks zu beobachten (s. exp. Teil)¹²⁾. Daneben treten Fragmente auf, die nach Spaltung der Bor-Kohlenstoff-Bindung und nach weiterem Zerfall entstehen können. Von besonderem Interesse ist, daß in den Massenspektren der halogensubstituierten Borane auch Fragmente des Typs $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{BH}\text{Hal}$ erscheinen, denen eine *nido*-Cluster-Struktur zugeordnet werden kann¹³⁾.

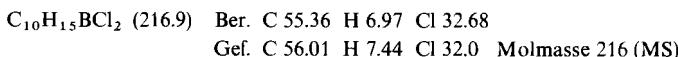
Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

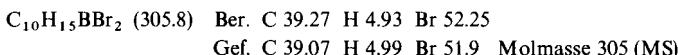
Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in N_2 -Atmosphäre ausgeführt. ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren: Varian XL 100; ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH 90; Verschiebungen in ppm mit positivem Vorzeichen vom Standard zu tieferen Feldstärken. Massenspektren: Varian MAT SM 1-BH; C,H,N-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts; Halogenanalysen: durch Fällungstitration.

Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)boran (5**):** Zu 3.16 g (27 mmol) **2** in 20 ml Methylenchlorid tropft man bei -30°C langsam 6.57 g (26 mmol) **1**¹⁴⁾ in 20 ml Methylenchlorid. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. erhält man **5** durch fraktionierende Destillation als farblose Flüssigkeit. Sdp. $55^\circ\text{C}/0.5$ Torr, Ausb. 3.21 g (57%).

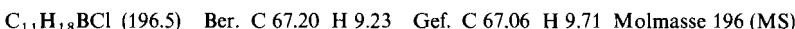
¹³C-NMR, in CDCl₃, 35°C: δCH₃ = 12.4 s; δC(Ring) = 123.9 s (verbreitert durch Quadrupolrelaxation des ¹¹B-Kerns).



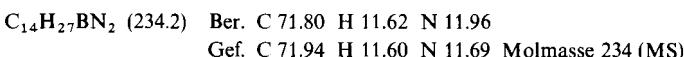
Dibrom(pentamethylcyclopentadienyl)boran (6): Zu 2.75 g (11 mmol) **3** in 15 ml Methylenchlorid tropft man bei -50°C langsam 2.78 g (11 mmol) **1** in 15 ml Methylenchlorid und lässt 30 min röhren. Man erhält **6** durch fraktionierende Destillation als blaßgelbe Flüssigkeit. Sdp. 60°C/0.4 Torr, Ausb. 0.81 g (24%).



Chlor(methyl)(pentamethylcyclopentadienyl)boran (8): Zu 2.49 g (11 mmol) **5** in 20 ml Methylenchlorid gibt man eine Lösung von 0.69 g (11 mmol) Tetramethylstannan in 10 ml Methylenchlorid. Man lässt 48 h bei Raumtemp. röhren. Anschließend wird nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. das entstandene Chlortrimethylstannan bei 50°C/10 Torr absublimiert. Man erhält **8** durch fraktionierende Destillation als farblose Flüssigkeit. Sdp. 45°C/1 Torr; Ausb. 1.49 g (66%).

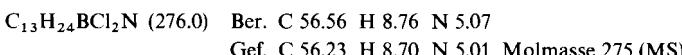


Bis(dimethylamino)(pentamethylcyclopentadienyl)boran (9): Zu 2.66 g (59 mmol) Dimethylamin in 25 ml Pentan tropft man unter Röhren bei -30°C eine Lösung von 3.18 g (14 mmol) **5** in 10 ml Pentan. Nach Abtrennen des Niederschlags und Abziehen des Lösungsmittels wird **9** durch fraktionierende Destillation als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten. Sdp. 74°C/0.05 Torr, Ausb. 1.70 g (52%). - ¹³C-NMR, in C₆D₆, TMS, 35°C: δ 1,4-CH₃ = 11.98 s, δ 2,3-CH₃ = 11.3 s, δ C_{1,4} = 145.0 s, δ C_{2,3} = 132.9 s, δ C₅ = 39.5 s.

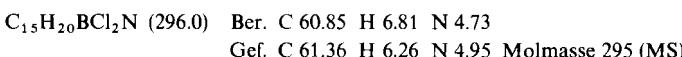


*Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)boran-Trimethylamin-Addukt **10** und Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)boran-Pyridin-Addukt **11:*** 0.43 g (2.0 mmol) **5** in 25 ml Pentan und 0.17 g (3.0 mmol) Trimethylamin in 10 ml Pentan bzw. 0.61 g (2.8 mmol) **5** in 20 ml Pentan und 0.22 g (2.8 mmol) Pyridin in 15 ml Pentan werden unter Röhren bei -20°C zusammengegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Methylcyclohexan umkristallisiert. **10** wird in farblosen, **11** in hellgelben Kristallen erhalten.

10: Schmp. 135°C (Zers.); Ausb. 0.40 g (73%).



11: Schmp. 125°C (Zers.); Ausb. 0.55 g (67%).



Literatur

- ¹⁾ H. Grundke und P. J. Paetzold, Chem. Ber. **104**, 1136 (1971).
- ²⁾ B. M. Mikhailov, T. K. Baryshnikova und V. S. Bogdanov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **202**, 385, Engl. Transl. 358 (1972) [Chem. Abstr. **76**, 140940a (1972)].
- ³⁾ P. Jutzi und A. Seufert, Angew. Chem. **88**, 333 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 295 (1976); J. Organomet. Chem., im Druck.
- ⁴⁾ P. Jutzi, Nachr. Chem. Tech. **26**, 422 (1978).
- ⁵⁾ A. V. Mironov, V. S. Pashegorova, T. M. Fadeeva und A. A. Akrem, Tetrahedron Lett. **1968**, 3997.
- ⁶⁾ P. Jutzi und A. Seufert, Angew. Chem. **89**, 44 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 41 (1977).

- ⁷⁾ P. Jutzi und A. Seufert, Angew. Chem. **89**, 339 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 330 (1977).
- ⁸⁾ H. D. Johnson, T. W. Hartford und C. W. Spangler, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 242.
- ⁹⁾ D. A. Drew und A. Haaland, Acta Chem. Scand. **27**, 3745 (1973).
- ¹⁰⁾ K. N. Scott und W. S. Brey, Inorg. Chem. **8**, 1703 (1969); R. H. Neilson und R. L. Wells, Inorg. Chem. **16**, 7 (1977).
- ¹¹⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nucl. Magn. Res. Spectr. of Boron Compounds, S. 29, 35, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- ¹²⁾ Massenspektren können beim Autor angefordert werden.
- ¹³⁾ P. Jutzi, A. Seufert und W. Buchner, Chem. Ber. **112**, 2488 (1979), nachstehend.
- ¹⁴⁾ A. Davison und P. E. Rakita, Inorg. Chem. **9**, 289 (1970).

[418/78]