

Komplexe mit einem pentakoordinierten Kohlenstoffatom, III¹⁾Goldverbindungen von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -2,3-dihydro-1H-1,3-diborol-2-yl)metall-Komplexen (Metall = Co, Rh)

Klaus Geilich, Klaus Stumpf, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

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

Eingegangen am 22. Dezember 1986

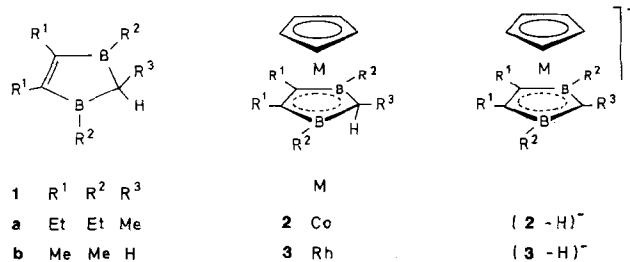
In den Cobalt- und Rhodium-Sandwichkomplexen **2b** und **3a** wird der acide Wasserstoff an C-2 durch die isolobale Au- PPh_3 -Gruppe unter Bildung der Zweikernkomplexe **4b** und **5a** ersetzt. Spektroskopische Daten und die Röntgenstrukturanalyse von **4b** belegen die Pentakoordination am C-2-Atom. In **5a** wird NMR-spektroskopisch $^3J_{\text{PRh}} = 12$ Hz beobachtet.

Complexes with a Pentacoordinated Carbon Atom, III¹⁾. — Gold Compounds of (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^5 -2,3-dihydro-1H-1,3-diborol-2-yl)metal Complexes (Metal = Co, Rh)

In the cobalt and rhodium sandwich complexes **2b** and **3a** the acidic hydrogen at C-2 is substituted by the isolobal Au- PPh_3 group with formation of the dinuclear complexes **4b** and **5a**. Spectroscopic data and the X-ray structure determination of **4b** establish the pentacoordination at the C-2 atom. In the NMR spectra of **5a** $^3J_{\text{PRh}} = 12$ Hz is observed.

In den beiden Sandwichkomplexen **2** und **3** liegt das C-2-Kohlenstoffatom des 2,3-Dihydro-1H-1,3-diborol-Ligan- den **1** pentakoordiniert vor. Dies folgt aus NMR-Daten^{1,2)} und einer Röntgenstrukturanalyse²⁾ von **2a**. Es ließ sich nicht klären, ob der Wasserstoff die axiale Position unter Ausbildung einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung zum Metall besetzt³⁾ ($3z-2e$, Symbol $\text{M} \leftarrow \text{C} - \text{H}_a$, vgl. hierzu $\text{M} \leftarrow \text{H} - \text{C}^4$) oder eine Brückenbindung zu den benachbar- ten Boratomen eingeht ($3z-2e$, $\text{B} \leftarrow \text{H} - \text{C}$). Um weitere Ein- blicke in die Chemie der Komplexe **2** und **3** und ihre Ste- reochemie an C-2 zu erhalten, haben wir H_a durch die isolobale⁵⁾ Au- PPh_3 -Gruppe ersetzt. Wir berichten hier über Darstellung, Struktur und Bindungsverhältnisse in den Goldkomplexen **4b** und **5a**.

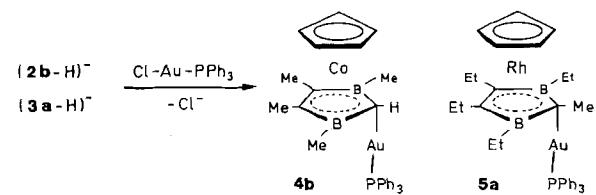
Goldkomplex **5a** in 40% Ausbeute. Beide Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen auf $> 150^\circ\text{C}$ unter Bildung ei- nes Goldspiegels. Umsetzung von $(\text{2b} - \text{H})^-$ mit $\text{ClAu} - \text{PMe}_3$ ergibt eine braune Verbindung, die in Lösung rasch zerfällt und deshalb nicht charakterisiert werden konnte.



Ergebnisse

Darstellung

Der orangerote Sandwichkomplex **2b** wird in Ether gelöst und mittels eines Kalium-Spiegels zu dem Sandwich-Anion $(\text{2b} - \text{H})^-$ deprotoniert. Umsetzung der gelb-braunen Lö- sung mit $\text{ClAu} - \text{PPh}_3$ bei -10°C führt zu **4b**, das als leuchtend orange Fraktion chromatographiert und aus Toluol/ Petrolether umkristallisiert wird (Ausbeute 52%). Analog erhält man aus **3a**, Kalium und $\text{ClAu} - \text{PPh}_3$ den gelben



Spektroskopische Eigenschaften

Die wesentlichen Unterschiede in den ^1H -NMR-Spektren von **4b** und **5a** ergeben sich aus der verschiedenen Substi- tution am Heterocyclus **1**. Die Resonanzen der Cyclopentadienylprotonen liegen im charakteristischen Bereich (**4b**: $\delta = 4.37$; **5a**: $\delta = 4.85$), wobei in **5a** durch Kopplung zum Rhodium-Kern ($^2J_{\text{RhH}} = 1.5$ Hz) eine Aufspaltung zum Dublett erfolgt.

Die Bor- und Kohlenstoff-Methylgruppen in **4b** liefern Singulets ($\delta = 1.27$ und 1.95), der äquatoriale Wasserstoff am C-2-Atom des Heterocyclus erscheint aufgrund der Kopplung zum Phosphor-Kern als Dublett ($\delta = 2.23$; $^3J_{\text{PH}} = 4.2$ Hz). In **5a** ergeben die Bor- und Kohlenstoff-Ethylgruppen die erwarteten ABC_3 - bzw. ABX_3 -Spinsysteme mit Multipletts bei $\delta = 1.8$ bzw. 2.2 und 2.6 für die AB-Teile und Triplets bei $\delta = 1.60$ bzw. 1.20 für den C_3 - bzw. X_3 -Teil. Die äquatoriale Methylgruppe am C-2 weist wiederum eine Kopplung zum Phosphor auf ($\delta = 2.35$, $^4J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz).

Die ^{11}B -Signale beider Komplexe zeigen im Gegensatz zu **2** und **3** jeweils eine große Halbhöhenbreite (**4b**: $\delta = 17$, $b_{1/2} \approx 620$ Hz; **5a**: $\delta = 15$, $b_{1/2} \approx 1400$ Hz), die durch die

Au— PPh_3 -Gruppe hervorgerufen wird. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum besitzen **4b** und **5a** nahezu identische chemische Verschiebungen $\delta = 38.2$ bzw. $\delta = 38.3$. Infolge der Kopplung zwischen Phosphor und Rhodium ist in **5a** das Phosphorsignal aufgespalten ($^3J_{\text{PRh}} = 12.6$ Hz). Wegen ihrer thermischen Empfindlichkeit wurden von **4b** und **5a** FD-Massenspektren aufgenommen, welche die erwarteten Molekülionenmuster um M^+ zeigen.

Kristallstruktur von **4b**

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern $a = 12.946(8)$, $b = 15.10(2)$, $c = 15.272(7)$ Å, $\beta = 107.62(4)^\circ$, $V = 2844.8$ Å 3 , $Z = 4$. Die Strukturparameter sind in Tab. 1, Abstände und Winkel in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 1. Atomparameter für $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{B}_2\text{C}_3\text{H}(\text{CH}_3)_4]\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**4b**)

Atom	x	y	z	\bar{u}
Au	0.18484(3)	0.12101(3)	0.16989(3)	0.051
Co	0.49146(9)	0.12149(11)	0.21852(8)	0.053
P	0.02434(18)	0.10416(17)	0.19529(17)	0.044
B1	0.3563(9)	0.0384(9)	0.1877(11)	0.065
C2	0.3361(7)	0.1287(8)	0.1359(6)	0.060
B3	0.3615(9)	0.2062(8)	0.2079(9)	0.053
C4	0.4021(7)	0.1595(7)	0.3007(7)	0.050
C5	0.3995(8)	0.0663(7)	0.2901(8)	0.055
C6	0.3496(11)	-0.0618(8)	0.1486(12)	0.110
C7	0.3535(11)	0.3109(7)	0.1879(12)	0.111
C8	0.4464(10)	0.2027(10)	0.3946(8)	0.085
C9	0.4432(10)	0.0035(9)	0.3707(9)	0.094
C11	-0.0392(7)	-0.0006(6)	0.1537(7)	0.045
C12	-0.1324(8)	-0.0290(8)	0.1728(8)	0.071
C13	-0.1786(8)	-0.1112(8)	0.1378(8)	0.072
C14	-0.1317(10)	-0.1631(7)	0.0886(7)	0.060
C15	-0.0403(11)	-0.1359(8)	0.0710(7)	0.073
C16	0.0073(8)	-0.0553(6)	0.1036(7)	0.053
C21	0.0421(7)	0.1059(6)	0.3190(6)	0.043
C22	-0.0424(8)	0.1262(8)	0.3534(7)	0.067
C23	-0.0263(11)	0.1242(9)	0.4468(9)	0.091
C24	0.0750(13)	0.1037(8)	0.5066(8)	0.088
C25	0.1567(11)	0.0836(7)	0.4731(7)	0.069
C26	0.1429(8)	0.0862(6)	0.3799(7)	0.056
C31	-0.0786(7)	0.1885(6)	0.1465(6)	0.044
C32	-0.1658(7)	0.1715(7)	0.0696(6)	0.044
C33	-0.2381(8)	0.2372(7)	0.0330(7)	0.055
C34	-0.2266(9)	0.3203(8)	0.0724(8)	0.066
C35	-0.1402(11)	0.3374(8)	0.1477(8)	0.078
C36	-0.0654(9)	0.2736(7)	0.1835(7)	0.065
C41	0.5824(18)	0.1043(19)	0.1326(11)	0.092
C42	0.6180(18)	0.0494(19)	0.2090(11)	0.086
C43	0.6478(18)	0.1027(19)	0.2868(11)	0.061
C44	0.6305(18)	0.1904(19)	0.2586(11)	0.069
C45	0.5901(18)	0.1914(19)	0.1633(11)	0.075
C46	0.5803(15)	0.1406(14)	0.1263(10)	0.053
C47	0.5966(15)	0.0548(14)	0.1608(10)	0.053
C48	0.6416(15)	0.0600(14)	0.2557(10)	0.044
C49	0.6531(15)	0.1491(14)	0.2798(10)	0.061
C50	0.6152(15)	0.1989(14)	0.1999(10)	0.062

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß sich die Geometrie der Sandwicheinheit (**2b** — H) kaum von der in den Triplexdecker-Sandwichkomplexen $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{H})\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) unterscheidet⁶. Die Abstände der Metallatome zu den Ebenen durch die Ringe betragen: (C_5H_5) —Co 1.63 und 1.70 Å; (**1b** — H)—Co 1.59 Å; (**1b** — H)—Au 2.12 Å (Abweichung ± 0.02 Å). Die Abstände des Goldes zu den einzelnen Atomen des Heterocyclus (Au—B1 2.488(12),

Au—C2 2.175(9), Au—B3 2.533(11), Au—C4 2.973(9), Au—C5 2.947(9) Å) zeigen, daß das Goldatom an C2 gebunden ist.

Im Gegensatz zum Cobalt liegt das Goldatom nicht über dem Mittelpunkt des C_3B_2 -Rings, sondern ist in der Projektion auf den Ring um 0.90 Å in Richtung zu C2 hin verschoben. Dabei weicht das Goldatom geringfügig von der Linie Mittelpunkt—C2 ab, was sich auch in den unterschiedlichen B1—Au- und B3—Au-Abständen zeigt. Die Gruppierung C2—Au—P ist nahezu linear, der Winkel beträgt $175.0(2)^\circ$. Der Winkel der Geraden Au—C2 mit der Normalen auf die Ebene B1C2B3 beträgt 7.9° .

Tab. 2. Abstände [Å] und Winkel [°] für $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{B}_2\text{C}_3\text{H}(\text{CH}_3)_4]\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**4b**)

Au—Co	3.811(1)	Co—C4	2.030(12)
Au—P	2.241(3)	Co—C5	2.023(12)
Au—B1	2.488(12)	B1—C2	1.558(19)
Au—C2	2.175(10)	B1—C5	1.551(19)
Au—B3	2.533(12)	C2—B3	1.571(17)
Au—C4	2.973(8)	B3—C4	1.526(17)
Au—C5	2.947(9)	C4—C5	1.415(16)
Co—B1	2.088(12)	P—C11	1.807(9)
Co—C2	2.028(8)	P—C21	1.833(10)
Co—B3	2.080(12)	P—C31	1.830(9)
C2—Au—P	175.0(2)	C4—B3—C2	104.3(9)
C5—B1—C2	103.1(10)	C5—C4—B3	111.3(9)
B3—C2—B1	109.2(9)	C4—C5—B1	112.0(9)

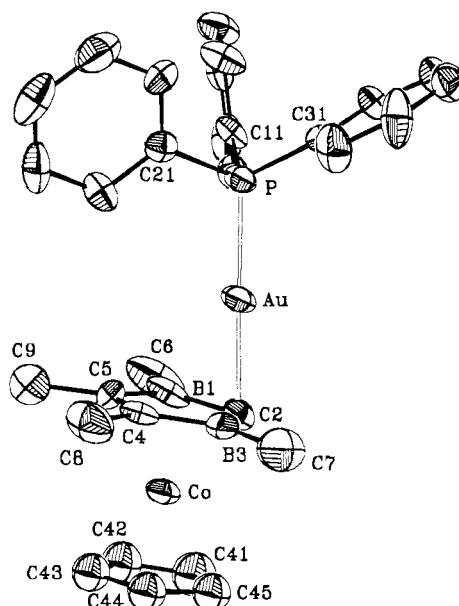
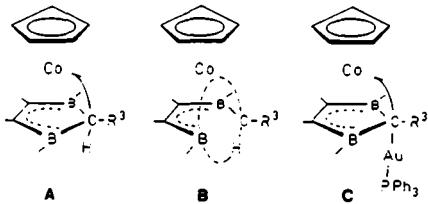


Abb. 1. Molekülstruktur von **4b** (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit). Nur einer der fehlgeordneten C_5H_5 -Ringe wurde gezeichnet.

Diskussion

Für die Bindungssituation in den Co-Komplexen **2** diskutieren wir zwei Modelle^{2,3}: Eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung zwischen Cobalt und C—H_a (**A**) und eine Vierzentren-Vierelektronen-Anordnung (**B**), die sich analog der Brückebindung in B_2H_6 aus zwei 3z-2e-Bindungen zusam-

mensetzt. Beide Mehrzentren-Wechselwirkungen stehen topologisch in enger Beziehung, weil die Atome Co und H_a über Fragmentorbitale des Liganden gekoppelt sind. Aus MO-Rechnungen²³ folgt, daß beim Übergang von A nach B die LCAO-Amplitude an C-2 reduziert und die Koeffizienten am Bor vergrößert werden.



Mit der Substitution von H_a in **2b** bzw. **3a** durch Au-PPh₃ sollte geklärt werden, ob die zu A oder B analoge Goldverbindung entsteht. Die strukturanalytischen Befunde zeigen in C die Analogie zu A auf. Die Bindung Au-C2 2.175(10) Å ist nur geringfügig länger als in H₃C-Au-PPh₃ (2.124 Å), F₅C₆-Au-PPh₃ (2.07 Å) und H₃C-Au-PM₃ (2.07 Å). Die Au-B-Abstände erlauben noch eine Wechselwirkung zwischen Gold und Bor. Da das Au-Atom nicht genau über der Linie durch C2 und den Mittelpunkt im Heteroring liegt, sind die Au-B1,B3-Abstände nicht gleich. Die Differenz der Abstände ist gering (0.045 Å), und sie liegt im Bereich der Standardabweichungen. Die Au-C4/5-Abstände sind als nichtbindend anzusehen.

Aufgrund der NMR-Daten ist für **5a** ein analoger Molekülbau anzunehmen. Die im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtete Kopplung des Phosphors mit dem Rhodium beweist die Wechselwirkung zwischen Gold und Rhodium. Sie zeigt, daß in dem Komplex eine 3z-2e-Wechselwirkung Au-C-M vorliegt. Somit können die Bindungsverhältnisse am C-2-Atom in **4b** und **5a** mit C beschrieben werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt. — NMR-Spektren: Bruker WH 300, Jeol FX-90. — Massenspektren: MAT CH7. — C,H,P-Analysen wurden im Hause durchgeführt.

Die Darstellung der lufempfindlichen Liganden *1,3,4,5-Tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,3-diborol* (**1a**)⁷ und *2,3-Dihydro-1,3,4,5-tetramethyl-1H-1,3-diborol* (**1b**)⁸ erfolgte nach Literaturvorschrift. Der verwendete Petrolether siedete bei 40–60 °C.

(η^5 -Cyclopentadienyl)- μ -(η^5 -2,3-dihydro-1,3,4,5-tetramethyl-1H-1,3-diborol-2-yl)-/ (triphenylphosphoran)gold)cobalt (**4b**): **2b** (100 mg; 0.41 mmol) wird in 10 ml Diethylether gelöst und nach Abkühlen (–20 °C) auf einen Kaliumspiegel (20 mg; 0.51 mmol) gegeben. Nach 1 h wird das entstandene (**2b** – H)[–]K⁺ von Unlöslichem abfiltriert und bei 0 °C zu einer Lösung von ClAu-P(C₆H₅)₃ (210 mg; 0.42 mmol) in 10 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen, der Rückstand mit 10 ml Petrolether extrahiert, danach wird eingeeengt, das Rohprodukt mit Toluol aufgenommen und über Kieselgel chromatographiert. Man erhält **4b** als leuchtend orange Fraktion, die aus To-

luol/Petrolether als Würfel oder Blättchen kristallisiert. Beim Sublimieren i. Hochvak. tritt Zersetzung ein, Schmp. 190 °C (Zers.), Ausb. 150 mg (0.21 mmol, 52%). **4b**. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.3 [m, 6H, P(C₆H₅)₃], 6.9 [m, 9H, P(C₆H₅)₃], 4.37 (s, 5H, C₃H₅), 2.23 (d, ³J_{PH} = 4.2 Hz, 1H, B₂CH), 1.95 (s, 6H, CCH₃), 1.27 (s, 6H, BCH₃). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 17 (b_{1/2} ≈ 620 Hz). — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 38.4 (s). — MS(FD): m/z = 702 (M⁺, bez. auf ¹¹B).

C₃₀H₃₃AuB₂CoP (702.1) Ber. C 51.32 H 4.74 P 4.41
Gef. C 51.47 H 4.68 P 4.32

(η^5 -Cyclopentadienyl)- μ -(η^5 -1,3,4,5-tetraethyl-2,3-dihydro-2-methyl-1H-1,3-diborol-2-yl)-/ (triphenylphosphoran)gold/rhodium (**5a**): **3a** (50 mg; 0.14 mmol) wird analog zu **2b** bei Raumtemp. in 5 ml THF deprotoniert. Die erhaltene Lösung von (**3a** – H)[–]K⁺ wird filtriert und zu einer Lösung von ClAu-P(C₆H₅)₃ (70 mg; 0.14 mmol) in 5 ml THF getropft. Nach 4 h Röhren bei Raumtemp. wird das Solvens abgezogen, der Rückstand mit Petrolether aufgenommen und filtriert. Anschließend wird aus wenig Petrolether oder Pentan umkristallisiert, Schmp. 184 °C (gelbe Nadeln oder Würfel), Ausb. 45 mg (0.055 mmol, 40%). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.5 [m, 6H, P(C₆H₅)₃], 7.0 [m, 9H, P(C₆H₅)₃], 4.85 (d, ²J_{RhH} = 1.5 Hz, 5H, C₅H₅), 2.60 (m, 2H), 2.25 (m, 2H), 1.20 (t, 6H, ABX₃, J_{AX} = J_{BX} = 7.3 Hz, J_{AB} = 13.2 Hz, CC₂H₅), 2.35 (d, ⁴J_{PH} = 1.5 Hz, 3H, B₂CCH₃), 1.85 (m, 4H), 1.60 (t, 6H, ABC₃, J_{AC} = J_{BC} = 7.3 Hz, BC₂H₅). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 15 (b_{1/2} ≈ 1400 Hz). — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 38.3 (d, ³J_{PPh} = 12.6 Hz). — MS(FD): m/z = 816 (M⁺, bez. auf ¹¹B).

C₃₅H₄₃AuB₂PRh (815.8) Ber. C 51.57 H 5.27 P 3.80
Gef. C 51.53 H 5.52 P 3.89

Röntgenstrukturanalyse von **4b**¹²

Die Intensitäten wurden mit einem Stoe-Zweikreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, ω -scan) gemessen und anschließend numerisch absorptionskorrigiert (Kristallgröße 0.17 × 0.20 × 0.15 mm, μ (Mo-K_α) = 58 cm^{–1}, 0.38 < T < 0.49). Es wurden 4920 unabhängige Reflexe im Bereich bis zu $\Theta = 25^\circ$ gemessen, von denen 1361 als nicht beobachtet eingestuft wurden ($I < \sigma(I)$). Die Struktur wurde nach der Schweratommethode gelöst. Der C₅H₅-Ring ist fehlgeordnet und wurde mit zwei starren Fünfringen (C–C 1.39 Å) eingegeben und isotrop, alle übrigen Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen (an C₅H₅- und Phenylringen, 0.95 Å) oder als starre Gruppen (CH₃-Gruppen am C₂B₂-Ring) eingegeben, aber — mit Ausnahme eines gemeinsamen Temperatursfaktors für jede Art — nicht weiter verfeinert. Das Wasserstoffatom an C2 konnte nicht lokalisiert werden. Der R-Wert betrug mit 308 Variablen $R = 0.065$ und $R_{w} = 0.043$ ($w = \sigma(F)^{-2}$). Alle Rechnungen wurden mit dem Programm SHELX 76⁹ durchgeführt. Die Atomformfaktoren wurden der Arbeit von Cromer und Mann¹⁰, die Werte für die anomale Dispersion von Au und Co den International Tables¹¹ entnommen.

CAS-Registry-Nummern

2b: 107115-94-6 / **3a**: 107115-95-7 / **4b**: 107115-92-4 / **5a**: 107115-93-5 / ClAuP(C₆H₅)₃: 14243-64-2

¹¹ II. Mitteilung: K. Geilich, W. Siebert, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **41** (1986) 671. Zugleich 17. Mitteilung über Diborylethen-Verbindungen als Liganden in Metallkomplexen.

¹² J. Edwin, M. C. Böhm, N. Chester, D. M. Hoffman, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadeohl, *Organometallics* **2** (1983) 1666.

¹³ W. Siebert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 943.

- ⁴⁾ M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 395.
- ⁵⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.
- ⁶⁾ J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swidoff, H. Wadeohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2582.
- ⁷⁾ P. Binger, *Angew. Chem.* **80** (1968) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 286.
- ⁸⁾ W. Siebert, U. Ender, W. Herter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 326.
- ⁹⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX 76. A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- ¹⁰⁾ D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 321.
- ¹¹⁾ *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, S. 149, The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- ¹²⁾ Strukturfaktorlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52277, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[334/86]