

Darstellung und Komplexierung von 1,4-Dimethyl-2,3-bis(isopropyliden)-1,4-diboratetralin[☆]

Jan Hauß, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg, FRG

Eingegangen am 11. Juli 1994

Key Words: 1,4-Diboranaphthalines / 2,7-Diboradodeca-1,3,9,11-tetraenes / Cobalt complexes / Rhodium complexes

Synthesis and Complexation of 1,4-Dimethyl-2,3-bis(isopropylidene)-1,4-diboratetraline[☆]

1,4-Dimethyl-2,3-bis(isopropylidene)-1,4-diboratetraline (**2**) is obtained from *o*-dilithiumbenzene and 2,5-dimethyl-3,4-bis(chloromethylboryl)-2,4-hexadiene in 61% yield. Its complexation with cyclopentadienylbis(ethene)cobalt leads to the triple-decker bis(η^5 -cyclopentadienylcobalt)- μ - η^6 , η^6 -1,4-dimethyl-2-isopropenyl-3-isopropyl-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthaline (**3**) in low yield. However, the reaction of **2** with $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$ and $(C_5Me_5)Co(C_2H_4)_2$ originates complexes of a tricyclic ligand formed from **2** via conrotatory [2 +

2] cycloaddition of the isopropylidene groups. (η^5 -Cyclopentadienylrhodium)- η^6 -tricyclo-[6.4.0.0^{3,6}]-2,4,4,5,5,7-hexamethyl-2,7-diboradodeca-1,3,9,11-tetraene (**4**), (η^5 -pentamethylcyclopentadienylcobalt)- η^6 -tricyclo-[6.4.0.0^{3,6}]-2,4,4,5,5,7-hexamethyl-2,7-diboradodeca-1,3,9,11-tetraene (**5**) and its related dinuclear complex **6** could be isolated in 29, 10, and 31%, respectively. Their constitutions are derived from spectroscopic data and proven by X-ray structure analysis of **4**.

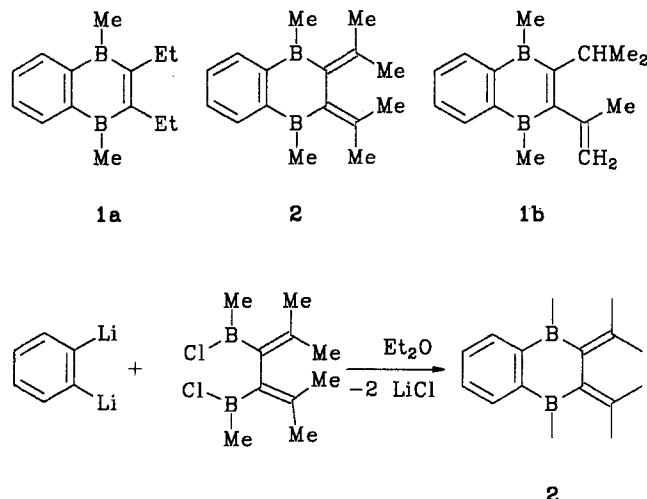
1,4-Methylderivate des 1,4-Diboranaphthalins sind infolge ihrer Lewis-Acidität labil und lagern sich leicht in Tricarbaborane um^[1]. Durch Einbindung einer Doppelbindung in den Benzolring erfolgt eine Stabilisierung des Heterocyclus im 1,4-Diboranaphthalin^[2] **1a**, das ebenso wie Derivate des 1,4-Diboranaphthalins^[3,4] den Aufbau einer umfangreichen Komplexchemie^[2,5,6] ermöglichte. Ein Nachteil des Diboranaphthalins **1a** besteht in seiner aufwendigen Synthese über B_2Cl_4 und *cis*-3,4-Bis(dichlorboryl)hexen-3. Es lag daher nahe, einen günstigen Zugang zu 1,4-Dimethyl-1,4-diboranaphthalin-Derivaten zu suchen.

An *vic*-Bisisopropyliden-substituierten Verbindungen konnte gezeigt werden, daß sie bei UV-Bestrahlung durch eine sigmatrope, antarafaciale 1,5-H-Wanderung in die entsprechenden Verbindungen mit endocyclischen C=C-Doppelbindungen umlagern^[7]. Diese Reaktion ließ sich auf Borheterocyclen übertragen. Im Fall von fünfgliedrigen Heterocyclen gelang die Umlagerung sowohl thermisch als auch durch Komplexbildung mit Übergangsmetallkomplex-Fragmenten^[8–10]. Als Synthesewege zur Herstellung der *vic*-Bisisopropyliden-substituierten Diboraheterocyclen haben sich die Umsetzungen von $(Me_2C=CLi)_2$ ^[11,12] mit Bis(chloromethylboryl)-Verbindungen und von $[Me_2C=C(BClMe)]_2$ mit *vic*-Dilithium-Verbindungen bewährt^[8–10]. Im folgenden berichten wir über die Synthese der Verbindung **2** und ihre Ligandeneigenschaften.

Ergebnisse

Synthese von **2** und Komplexbildung

Die Umsetzung von *o*-Dilithiumbenzol mit $[Me_2C=C(BClMe)]_2$ liefert **2** mit 61% Ausbeute, während Versuche zur Darstellung aus *o*-Bis(chloromethylboryl)benzol und



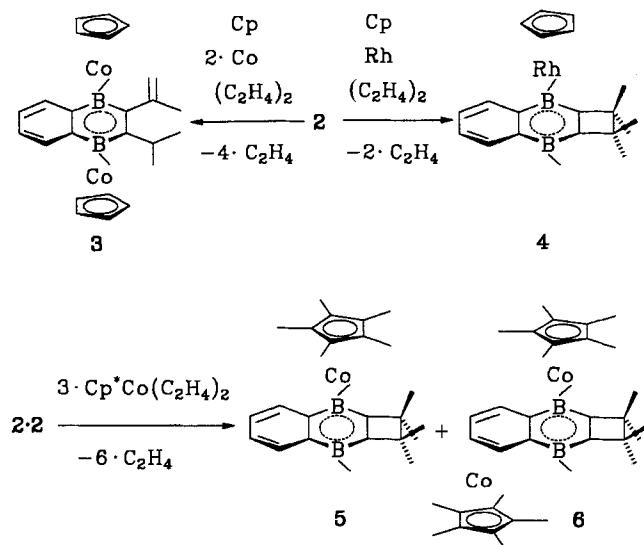
$(Me_2C=CLi)_2$ scheiterten. Hierbei kann lediglich das bekannte 9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-9,10-diboraanthracen^[13] durch Kondensation von zwei Molekülen *o*-Bis(chloromethylboryl)benzol unter Eliminierung von $MeBCl_2$ mit 59% Ausbeute isoliert werden.

2 fällt als rotes Öl an, das sehr luftröpflich ist und einen charakteristischen, aromatischen Geruch besitzt. Versuche zur Herstellung von **1b** durch eine 1,5-H-Wanderung aus **2** verliefen nicht erfolgreich. Weder durch UV-Bestrahlung (7 d), noch thermisch (4 h, 180°C), noch durch Säurekatalyse ($HBF_4 \cdot Et_2O$) ließ sich **2** umlagern.

In **2** sind die exocyclischen Doppelbindungen verdrillt angeordnet, so daß sie nicht optimal mit 14-VE-Metallkomplexfragmenten wechselwirken können. Bei der Umsetzung von **2** mit η^5 -Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt entsteht ausschließlich der paramagnetische 32-VE-Tripeldecker-

komplex **3**. Wir nehmen an, daß zunächst eine 1,5[H]-Verschiebung unter Bildung des 18-VE-Komplexes **1b**[CoC₅H₅] erfolgt, der mit einem weiteren CoCp-Fragment zum Tripeldecker reagiert. **3** läßt sich elektrochemisch jeweils zweimal reversibel oxidieren und reduzieren. Dadurch entstehen die paramagnetischen Ionen **3⁺** (31 VE) und **3⁻** (33 VE), sowie das diamagnetische Dikation **3²⁺** (30 VE) und das Dianion **3²⁻** (34 VE), die jedoch nicht isoliert wurden.

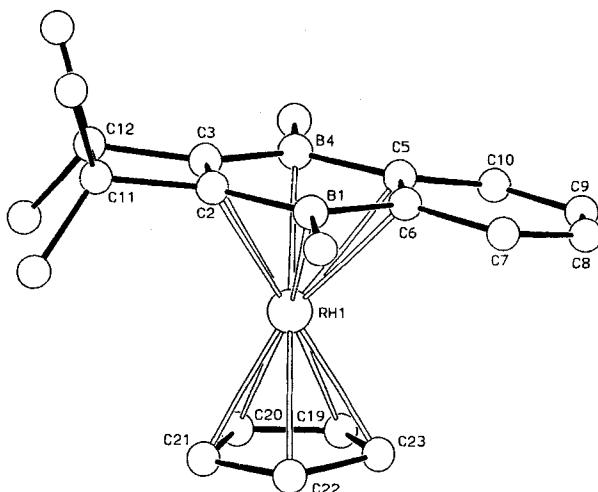
Die Umsetzung von **2** mit CpRh(C₂H₄)₂ liefert ein überraschendes Ergebnis: Durch metallinduzierte, sigmatrope konrotatorische [2 + 2]-Cycloaddition der *vic*-Isopropyliden-Gruppen in **2** entsteht der Einkernkomplex **4** mit 24%iger Ausbeute. Seine Konstitution folgt aus den spektroskopischen Daten, wobei das Auftreten von zwei Singulett-Signalen für die Methylgruppen am Kohlenstoff-Atom ein Indiz für das Vorliegen des Cyclobuten-Rings ist. Wird **2** mit Pentamethylcyclopentadienylcobalt-bisethen umgesetzt, dann bilden sich die zu **4** analogen Produkte **5** und **6**. Es zeigt sich, daß die Fragmente [CoCp*] und [RhCp] die Reaktivität der exocyclischen Isopropylidengruppen dahingehend beeinflussen, daß bei der Komplexbildung eine sigmatrope konrotatorische [2 + 2]-Cycloaddition der *vic*-Isopropylidengruppen in **2** erfolgt. Der 18-VE-Komplex **5** wird nicht zum Tripeldecker (vgl. die Bildung von **3**) aufgestockt, sondern es entsteht mit dem CoCp*-Fragment aus sterischen Gründen der Zweikernkomplex **6** mit zwei 18-VE-Zentren. Man erhält **5** und **6** als sehr luftempfindliches rotes bzw. grünes Öl. Die Konstitution der diamagnetischen Verbindungen **2**, **4**, **5** und **6** folgt aus den spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) und sie wird für **4** durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt.



Kristallstruktur von **4**

Wegen der Fehlordnung im Kristall lassen sich nur beschränkt Aussagen machen. Das Rhodium-Atom ist η^6 an den Heterocyclus und η^5 an den Cp-Ring gebunden. Der Winkel zwischen den Ebenen durch die beiden Ringe beträgt ca. 7°, was durch die Methylgruppen des Vierrings bedingt ist. Der Tricyclus zeigt nur geringe Abweichungen

Abb. 1. Molekülstruktur von **4**^[a]



^[a] Ausgewählte Abstände [Å]: Rh1–B 2.27–2.32(2), Rh1–C2(3) 2.22–2.26(1), Rh1–C5(6) 2.24–2.28(1), B–C2(3) 1.47–1.50(2), B–C5(6) 1.55–1.56(2), C2–C3 1.43, 1.41(3), C5–C6 1.40(3), C2(3)–C11(12) 1.52–1.54(2), C11–C12 1.64(3).

von der Planarität. Auffallend ist der lange C11–C12 Abstand.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter trockenem, katalytisch gereinigtem (BTS-Katalysator) Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet, mit Stickstoff gesättigt und unter Inertgas aufbewahrt. – Schmelzpunkte wurden in unter Schutzgas zugeschmolzenen Kapillaren in einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur bestimmt. – Die NMR-Proben wurden unter Argon abgefüllt und die Röhrchen zugeschmolzen. Als interner Standard für die ¹H- und die ¹³C-NMR-Spektren wurden die Lösungsmittelsignale auf Tetramethylsilan umgerechnet. Als externer Standard für die ¹¹B-NMR-Messungen diente Et₂O · BF₃. NMR: Jeol-FX-90 Q (¹H, ¹¹B, ext. Standard BF₃ · OEt₂), Bruker AC 200 (¹H, ¹¹B, ¹³C; Standard waren die Restsignale der deuterierten Lösungsmittel, auf Tetramethylsilan umgerechnet). – MS: Varian CH7.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift hergestellt: *o*-H₄C₆Li₂^[14], [Me₂C=C(BClMe)]₂^[10], CpCo(C₂H₄)₂^[15], Cp*Co(C₂H₄)₂^[16], CpRh(C₂H₄)₂^[17].

1,4-Dimethyl-2,3-diisopropyliden-1,4-diboratetralin 2: Man tropft bei –30°C über 2 h 2.03 g (22.6 mmol) *o*-Dilithiumbenzol in 25 ml Diethylether und 5.07 g (22.6 mmol) [Me₂C=C(BClMe)]₂ in 25 ml Pentan zu einem Gemisch aus 10 ml Diethylether und 150 ml Pentan. Nach beendeter Zugabe wird 2 h bei –10°C gerührt und anschließend das Lösungsmittelgemisch i. Vak. entfernt. Bei 63°C/10^{–3} Torr erhält man 3.20 g (61%) **2**. ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 7.78 (2H, m, H_{ar}), 7.27 (2H, m, H_{ar}), 1.75 [6H, s, C=C(CH₃)₂ *cis* oder *trans*], 1.65 [6H, s, C=C(CH₃)₂ *cis* oder *trans*], 1.28 (6H, s, BCH₃). – ¹³C-NMR (50.33 MHz, C₆D₆): δ = 153, 150 [br., BC=C(CH₃)₂, BC_{ar}], 135.7, 133.8, 131.9 [C=C(CH₃)₂, 2 C_{ar}], 24.1, 22.0 [2 C=C(CH₃)₂], 10 (br., BCH₃). – ¹¹B-NMR (64.21 MHz, C₆D₆): δ = 70. – EI-MS: *m/z* (%) = 236 (20) [M⁺], 221 (22) [M⁺ – CH₃], 160 (71) [M⁺ – C₆H₄]. Wegen der Luftempfindlichkeit

der Verbindung **2** sowie von **3–6** konnten keine akzeptablen CH-Analysen erhalten werden.

Bis(η⁵-cyclopentadienylcobalt)-μ:η⁶,η⁶-1,4-dimethyl-2-isopropenyl-3-isopropyl-1,4-dihydro-1,4-diboranaphthalin (3): Zu 200 mg (1.31 mmol) CpCo(C₂H₄)₂ in 10 ml Pentan tropft man innerhalb 15 min eine Lösung von 310 mg **1a** in 5 ml Pentan. Nach 12 h Röhren bei Raumtemperatur wird an Aluminiumoxid (20 cm × 3 cm) mit Pentan chromatographiert. Man erhält 50 mg (8%) grünes **3**. – Schmp. 208°C (Zers.). – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 52.6, 41.2, 40.2, 32.2, 19.2, 11.6, 6.5, 5.7, 1.4, 1.0, -57.3, -58.1, -61.5, -69.5. Die Signale des parametischen **3** sind zum Teil verbreitert, sie lassen sich im Bereich δ = 1–6 gut auftrennen. – ¹¹B-NMR (64.21 MHz, C₆D₆): δ = 26. – EI-MS: m/z (%) = 484 (100) [M⁺], 189 (53) [(C₅H₅)₂Co], 124 (22) [C₅H₅Co]. – CV: (DME): 2+/+: +0.53 V (rev.); +/0: -0.14 V (rev.); 0/-: -1.25 V (rev.); -/2-: -2.72 (rev.).

(η⁵-Cyclopentadienyl)rhodium-η⁶-tricyclo[6.4.0.0^{3,6}]2,4,4,5,5,7-hexamethyl-2,7-diboradodeca-1,3,9,11-tetraen (4): Eine Mischung von 241 mg (1 mmol) **2** und 230 mg (1 mmol) CpRh(C₂H₄)₂ wird unter Röhren 6 h auf 160°C erhitzt. Anschließend nimmt man in 10 ml Hexan auf, röhrt 1 h bei Raumtemperatur und chromatographiert an Aluminiumoxid (5% Wasser, 30 cm × 3 cm) mit Hexan. Man erhält 118 mg (29%) tiefrotes **4**. Schmp. 142°C. – ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 7.93 (2H, m, H_{ar}), 7.01 (2H, m, H_{ar}), 4.12 (5H, s, C₅H₅), 1.38 [6H, s, 2 C-C(CH₃)(CH₃), exo oder endo], 1.34 [6H, s, 2 C-C(CH₃)(CH₃), exo oder endo], 1.13 (s, 6H, B-CH₃). – ¹³C-NMR (50.33 MHz, C₆D₆): δ = 135.8 (C_{ar}), 127.3 (C_{ar}), 136 (br., C_{ar}-B), 84.7 [d, ¹J(¹⁰³Rh,¹³C) = 6 Hz, C₅H₅], 47.1 (C-CH₃), 28.6, 23.8 [2 C-C(CH₃)₂], -1 (br., BCH₃). – ¹¹B-NMR (28.75 MHz, C₆D₆): δ = 20. – EI-MS: m/z (%) = 404 (93) [M⁺], 365 (100) [M⁺ - C₃H₃], 168 (94) [C₅H₅Rh]. – Hochaufgel. MS von **4**: ber. 404.142, gef. 404.1385; ber. 403.143, gef. 403.1375; ber. 402.143, gef. 402.1349.

*η⁵-(Pentamethylcyclopentadienylcobalt)-η⁶-tricyclo[6.4.0.0^{3,6}]2,4,4,5,5,7-hexamethyl-2,7-diboradodeca-1,3,9,11-tetraen (5) und Zweikernkomplex **6**:* Man erhitzt 260 mg (0.77 mmol) **2** und 275 mg (1.1 mmol) Cp^{*}Co(C₂H₄)₂ in 10 ml Toluol 4 h auf 110°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographieren an Aluminiumoxid (10 cm × 2.5 cm)/Hexan erhält man zwei Fraktionen. Die erste, tiefgrüne Fraktion wird als Zweikernkomplex **6** (148 mg, 31%), die zweite, rote Fraktion als Sandwichkomplex **5** (32 mg 10%) charakterisiert. **5:** ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 7.88 (2H, m, H_{ar}), 7.34 (2H, m, H_{ar}), 1.33 (6H, s, CCH₃), 1.29 (6H, s, CCH₃), 1.21 (6H, s, BCH₃), 1.03 [15H, s, C₅(CH₃)₅]. – ¹³C-NMR (50.33 MHz, C₆D₆): δ = 135.9 (C_{ar}), 128.8 (C_{ar}), 109 (br., C_{ar}-B), 88.2 [C₅(CH₃)₅], 48.8 (CCH₃), 25.3, 24.3, [2 CC(CH₃)₂], 9.5 [C₅(CH₃)₅], -0.2 (br., BCH₃). – ¹¹B-NMR (64.21 MHz, C₆D₆): δ = 17. – EI-MS: m/z (%) = 431 (100) [M⁺ + 1], 416 (18) [M⁺ + 1 - CH₃].

6: ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 6.08 (2H, m, H_{ar}), 2.13 (2H, m, H_{ar}), 1.60 [15H, s, C₅(CH₃)₅], 1.31 [6H, s, C-C(CH₃)(CH₃), exo oder endo], 1.28 [6H, s, C-C(CH₃)(CH₃), exo oder endo], 1.25 [15H, s, C₅(CH₃)₅], 0.51 (6H, s, B-CH₃). – ¹¹B-NMR (64.21 MHz, C₆D₆): δ = 12. – EI-MS: m/z (%) = 625 (48) [M⁺ + 1], 431 (100) [M⁺ + 1 - Cp^{*}Co], 405 (34) [M⁺ + 1 - Cp^{*}CoC₂H₂].

*Kristallstrukturanalyse von **4**^[18]:* Kristalldaten: rhombisch, Raumgruppe Pcab, a = 13.736(7), b = 16.219(8), c = 18.192(9) Å, V = 4053 Å³, Z = 8, d_{ber.} = 1.32 g cm⁻³. Die Intensitäten von 2801 unabhängigen Reflexen [1506 beobachtet mit I > 2σ(I)], wurden mit einem Siemens-Stoe AED2-Diffraktometer (Mo-K_α, ω-scan) gemessen bis 2θ = 46°, experimentelle Absorptionskorrektur (Kristallgröße 0.15 × 0.40 × 0.7 mm, μ = 8.4 cm⁻¹, Transmissionsbereich 0.59–0.74). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst. Eine anisotrope Verfeinerung zeigte vor allem für die C-Atome C7–C10, C11, C12 und die Methylgruppen eine ausgeprägte Anisotropie, die mit einer Rotationsfehlordnung um die Achse senkrecht zur Ringebene in Einklang steht. Aus diesem Grunde wurden zwei Moleküle (Besetzungs faktoren 0.7, 0.3) eingegeben und mit geometrischen Beschränkungen verfeinert. Dabei wurde nur das Rhodiumatom anisotrop verfeinert. H-Atome wurden in berechneten Lagen eingegeben bzw. als Teil einer starren Gruppe behandelt. Die Verfeinerung (212 Parameter) mit allen gemessenen Reflexen gegen F² ergab wR2 = 0.202 (für alle Reflexe) und R1 = 0.069 (nur für beobachtete Reflexe). Berechnungen wurden mit den Programmen SHELXS86 und SHELXL93^[19] durchgeführt.

* Herr Professor Nils Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675.
- [2] A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2273–2278.
- [3] G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. Abel, Hrsg.) Bd. 1, S. 381–410, Pergamon Press, Oxford 1982.
- [4] K.-F. Wörner, J.-K. Uhm, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1239–1243.
- [5] H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 987–991.
- [6] W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, *35*, 187–210.
- [7] J. J. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 270 und zit. Lit.
- [8] M. Enders, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 80–81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 84–85.
- [9] M. Enders, B. Gangnus, R. Hettrich, Z. Magos-Martin, H. Pritzkow, W. Siebert, U. Zenneck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2197–2203.
- [10] J. Hauß, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, im Druck.
- [11] A. Maercker, R. Dujardin, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 612–613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 571.
- [12] A. Maercker, R. Dujardin, F. Bauers, *Organomet. Synth.* **1988**, *4*, 362.
- [13] W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 139.
- [14] G. Wittig, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 883; D. Grdenic, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 231; G. Wittig, H. Härle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1959**, *623*, 17.
- [15] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513–531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 520.
- [16] S. A. Frith, J. C. Spencer, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 15.
- [17] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 528.
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401274, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Univ. Göttingen, **1986**; *SHELXL93*, Univ. Göttingen, **1993**.

[268/93]