

RINGÖFFNENDE ACETYLIERUNG EINES AN KOBALT KOORDINIERTEN RINGLIGANDEN VOM DIVINYLBORAN-TYP

G.E. HERBERICH * und M. THÖNNESSEN

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 9. April 1979)

Summary

$(C_5H_5)Co[2-6-\eta-(CH_3)_2Si(CH=CH)_2BC_6H_5]$ (III) is prepared photochemically from $(C_5H_5)Co(CO)_2$ and $(CH_3)_2Si(CH=CH)_2BC_6H_5$ (II). Acetylation of the new complex III with $CH_3COCl/AlCl_3$ and subsequent hydrolysis effect ring-opening to give $(C_5H_5)Co[\{1,2-\eta-(cis-CH_3COCH=CH)\}(\eta-CH_2=CH)Si(CH_3)_2]$ (IV) which slowly isomerizes ($\Delta G_{296}^\ddagger 100 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$) to the corresponding *trans*-isomer (V).

Pure $(CH_3)_2Si(CH=CH)_2Sn(CH_3)_2$ (I) can be obtained in preparative quantities via the new complex $(CH_3)_2Si(CH=CH)_2Sn(CH_3)_2 \cdot 2 CuCl$.

Zusammenfassung

$(C_5H_5)Co[2-6-\eta-(CH_3)_2Si(CH=CH)_2BC_6H_5]$ (III) wird photochemisch aus $(C_5H_5)Co(CO)_2$ und $(CH_3)_2Si(CH=CH)_2BC_6H_5$ (II) dargestellt. Acetylierung des neuen Komplexes III mittels $CH_3COCl/AlCl_3$ und nachfolgende Hydrolyse ergeben unter Ringöffnung $(C_5H_5)Co[\{1,2-\eta-(cis-CH_3COCH=CH)\}(\eta-CH_2=CH)Si(CH_3)_2]$ (IV), welches langsam zum entsprechenden *trans*-Isomer (V) isomerisiert ($\Delta G_{296}^\ddagger 100 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$).

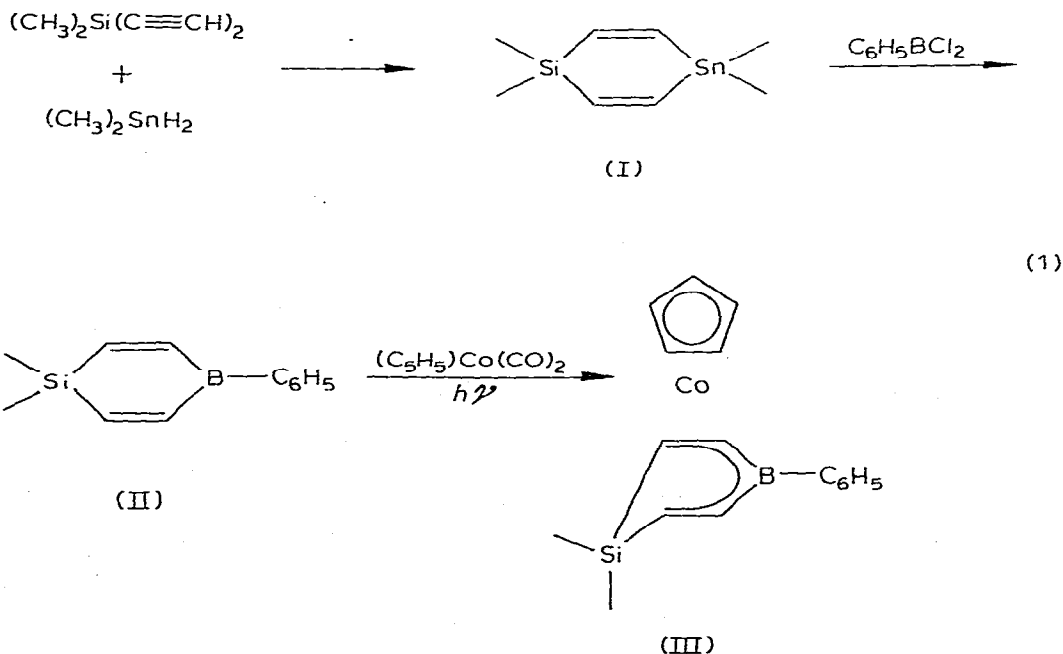
Reines $(CH_3)_2Si(CH=CH)_2Sn(CH_3)_2$ (I) kann in präparativen Mengen mithilfe des neuen Komplexes $(CH_3)_2Si(CH=CH)_2Sn(CH_3)_2 \cdot 2 CuCl$ erhalten werden.

Übergangsmetall-Komplexe von Divinylboran-Derivaten sind in jüngster Zeit in grösserer Zahl dargestellt worden [1–5]. Wir berichten hier über ein erstes Beispiel einer Reaktion an einem koordinierten Liganden vom Divinylboran-Typ.

Präparative Ergebnisse

In Anlehnung an eine frühere Arbeit [2] wurden gemäss Gl. 1 die bekannten Heterocyklen $(CH_3)_2Si(CH=CH)_2Sn(CH_3)_2$ (I) und $(CH_3)_2Si(CH=CH)_2BC_6H_5$

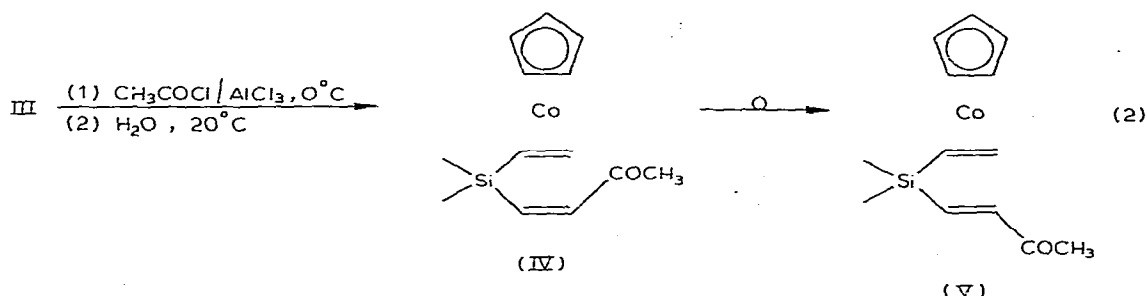
(II) dargestellt. Photochemische Umsetzung mit $(C_5H_5)Co(CO)_2$ führte dann weiter zum neuen Kobalt-Komplex III.



Nebenbei wurde gefunden, dass die Zwischenstufe I, die bisher nur durch präparative Gaschromatographie in Substanz zugänglich war [2], auch in viel größerem Massstab rein erhalten werden kann. Dazu setzt man das die Zwischenstufe I enthaltende Rohdestillat mit CuCl zum gut kristallisierenden Kupfer(I)-chlorid-Komplex $I \cdot 2 CuCl$ um, aus dem sich reines I durch Spaltung mit $[C_6H_5N(CH_3)_3]$ gewinnen lässt (vgl. hierzu Ref. 6).

Der neue Komplex III unterliegt der Friedel-Crafts-Acetylierung. Bei $0^\circ C$ und einem Stoffmengenverhältnis $III/CH_3COCl/AlCl_3 \approx 1/2/2$ beobachtet man eine langsame Farbvertiefung. Nach der Hydrolyse bei Raumtemperatur ist die Wasserphase leicht gelb, enthält jedoch keine mit NH_4PF_6 oder mit KI_3 fällbaren Kationen; Co^{2+} (aq) ist nur in Spuren nachweisbar. Die rubinrote organische Phase ergibt bei der Chromatographie nur eine einzige rotbraune Zone, aus der man gemäss Gl. 2 mit 91% Ausbeute ein *cis-trans*-Isomerengemisch der überraschenderweise borfreien Acetylierungsprodukte IV und V isoliert. Bei schneller Aufarbeitung besteht dieses Gemisch fast nur aus dem *cis*-Isomer IV (typisch IV/V = 94/6), welches durch Kristallisation leicht rein erhalten werden kann. In Lösung wandelt sich der *cis*-Komplex IV bei Raumtemperatur im Verlauf einiger Tage vollständig in das *trans*-Isomer V um. Diese *cis-trans*-Isomerisierung verläuft nach 1. Ordnung; in C_6D_6 findet man bei $23^\circ C$ eine molare freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = 100 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Wenn die Hydrolyse des Acetylierungsgemisches unter sorgfältiger Kühlung bei $0^\circ C$ vorgenommen wird, findet man bei der chromatographischen Aufarbeitung am Säulenkopf in Spuren ein weiteres rotbraun kristallisierendes Produkt VI, von dem wegen der sehr geringen Ausbeute nur ein Massenspektrum



erhalten werden konnte. Danach handelt es sich um eine borhaltige Verbindung, der die Formel $(C_5H_5)Co[(CH_3)_2Si(CH=CHCOCH_3)\{CH=CHB(OH)C_6H_5\}]$ zukommen dürfte (vgl. Diskussion).

Konstitution und Spektren

Der Komplex $II \cdot Co(C_5H_5)$ (III) ist ein Analogon der früher beschriebenen Verbindung $II \cdot Fe(CO)_3$, für die die Röntgenstrukturanalyse eine (η^5 -Divinylboran)eisen-Gruppierung nachgewiesen hatte [2]. Aus der grossen Ähnlichkeit der 1H -NMR-Spektren beider Komplexe folgt, dass in III ebenfalls eine (η^5 -Divinylboran)metall-Gruppierung vorliegt. Dies wird auch durch die hohe chemische Verschiebung der ^{11}B -Resonanz (δ 52.7 ppm für II [2], δ 20.9 ppm für III; jeweils in C_6D_6 , gemessen gegen externes $BF_3 \cdot OEt_2$) belegt.

Die 1H -NMR-Spektren der Isomeren IV und V zeigen neben den Singulett für den C_5H_5 -Ring und drei CH_3 -Gruppen jeweils fünf Signale für einzelne Protonen. Diese lassen sich mithilfe der jeweils signifikant verschiedenen Kopplungskonstanten eindeutig in ein ABC-Teilspektrum einer komplexierten Vinyl-Gruppe und ein AB-Teilspektrum einer komplexierten Vinylengruppe zerlegen. Die vizinalen Kopplungskonstanten im AB-Teilspektrum (9.9 Hz bei IV, 13.3 Hz bei V) weisen dann IV als *cis*-Isomer und V als *trans*-Isomer aus. Die IR-Spektren von IV und V zeigen als jeweils stärkste Absorptionen ketonische $\nu(CO)$ -Banden (1637 cm^{-1} bei IV, 1650 cm^{-1} bei V, jeweils in KBr); die Keto-Gruppen sind nicht an das Metall koordiniert. Insgesamt sind also IV und V als Cyclopentadienylbis(monoolefin)kobalt-Derivate mit Edelgaskonfiguration aufzufassen.

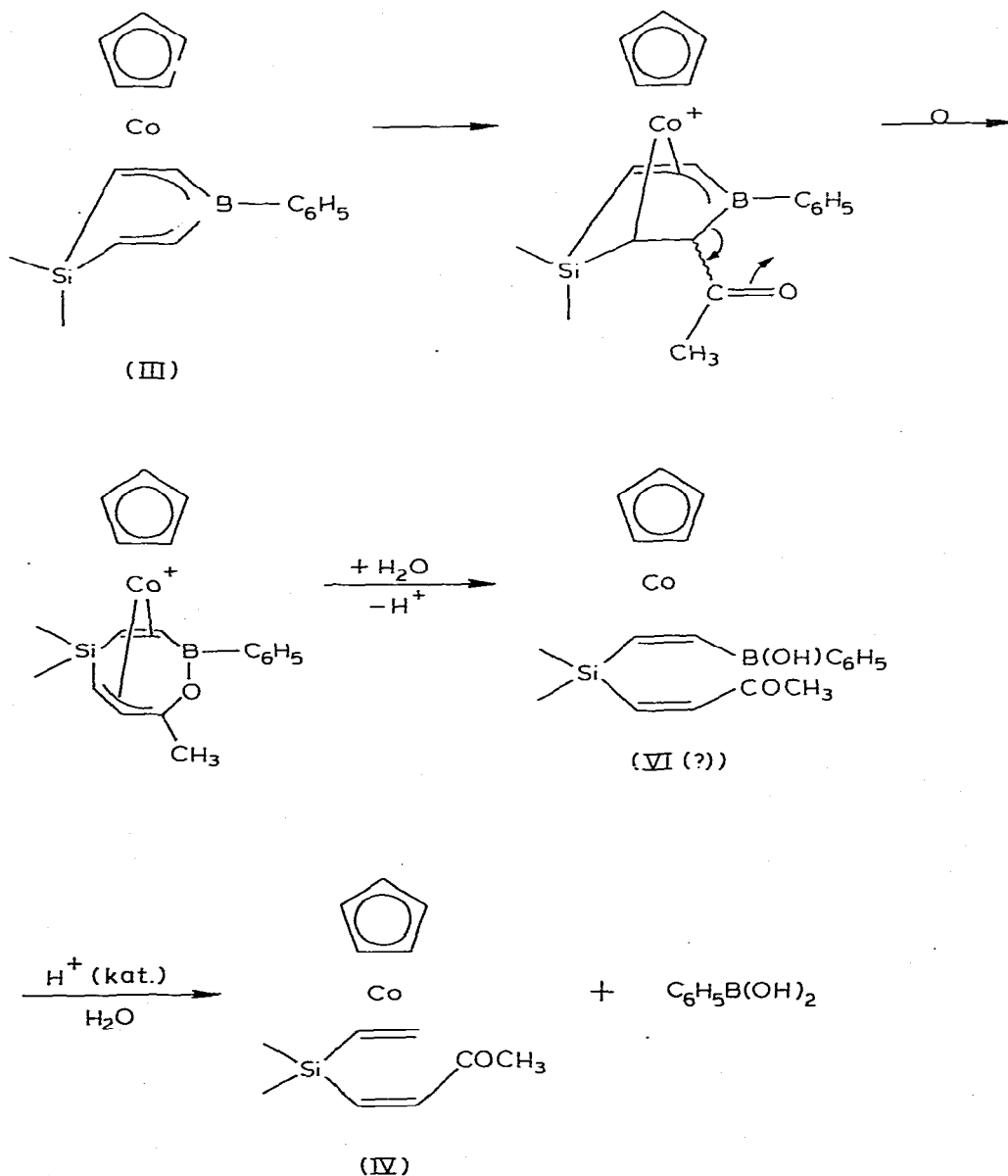
Diskussion

Drei Bereiche im Komplex III können für eine Friedel-Crafts-Acetylierung in Betracht gezogen werden: die Phenyl-Gruppe, der Cyclopentadienyl-Ring und die koordinierte Divinylboran-Gruppierung. Im Experiment erfolgt die Acetylierung ausschliesslich an der koordinierten Divinylboran-Gruppierung, die sich damit als sehr reaktiv erweist.

Wir schlagen einen Reaktionsmechanismus gemäss Schema 1 vor.

Im ersten Schritt erfolgt elektrophile Addition von CH_3CO^+ an C(3), dem zum B-Atom α -ständigen C-Atom. Der gleiche elektrophile α -Angriff liegt auch der Friedel-Crafts-Acylierung [7] und der Ringliedsabstitution unter Friedel-Crafts-Acylierungsbedingungen [8,9] von (Borinato)eisen-Komplexen zugrunde.

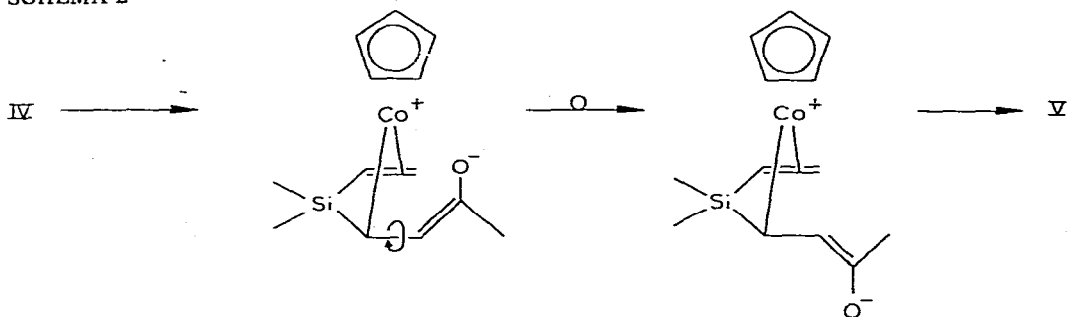
SCHEMA 1



1,3-Boryl-Verschiebung [vgl. Ref. 10] liefert ein isomeres Kation mit einem Achtring-Liganden. Nachfolgende Hydrolyse führt dann notwendig zu Produkten mit *cis*-Stellung der Acetyl-Gruppe, und zwar zunächst zu einem Phenylvinylhydroxyboran-Derivat (Produkt VI könnte nach seinem Massenspektrum damit identisch sein) und nach weiterer Hydrolyse zum beobachteten Komplex IV.

Bemerkenswert ist auch die Leichtigkeit der Isomerisierung IV → V. Wir vermuten eine Nachbargruppenbeteiligung der (C₅H₅)Co-Gruppe in der Weise, dass eine zwitterionige 16-Elektronenspezies gemäss Schema 2 die Rotationsbarriere der Butanon-Gruppierung in IV erniedrigt.

SCHEMA 2



Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft mit Stickstoff als Schutzgas und mit absolutierten, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

(1) 1,1,4,4-Tetramethyl-1-sila-4-stanna-2,5-cyclohexadien (I)

(a). 77.4 g (0.60 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ wurden nach Ref. 11 mit $\text{HC}\equiv\text{CMgCl}$ in THF zu $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ umgesetzt. Da bei der folgenden Reaktion THF nicht stört, wurde bei der destillativen Aufarbeitung ein grösserer Siedebereich gewählt; man erhielt 60.8 g Destillat ($70\text{--}85.5^\circ\text{C}/1\text{ bar}$), welches 39.8 g (369 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ enthielt (Ausb. 61% (Lit. 42.5% [11]), $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt).

(b). Das Destillat von a wurde in Anlehnung an Ref. 2 in einem 1l-Autoklaven mit 59.7 g (396 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$ in 500 ml Hexan 65 h bei 100°C gerührt. Die bekannte destillative Aufarbeitung [2] ergab 79.0 g Destillat (Badtemperatur $80\text{--}260^\circ\text{C}/19\text{ mbar}$), welches 29.3 g (113 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ (I) (Ausb. 31% (Lit. 16% [2]), gaschromatographisch geschätzt) enthielt.

(c). Das Destillat von b wurde in 350 ml Pentan mit 90 g (0.9 mol) CuCl 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Pentans und Aufnehmen in ca. 250 ml CHCl_3 filtrierte man durch eine 5 cm-Schicht von entgaster Aktivkohle unter Nachwaschen mit CHCl_3 . Einengen und zweimalige Kristallisation aus CHCl_3 /Pentan lieferten 46.1 g (101 mmol, 89%) reines $\text{I} \cdot 2\text{ CuCl}$. Gef.: C, 21.20; H, 3.69; Cu, 27.55; Cl, 15.32. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{SiSn}$ ber.: C, 21.02; H, 3.54; Cu, 27.81; Cl, 15.51. Farblose, luftbeständige Kristalle, Zers. $>160^\circ\text{C}$. Löslich in CHCl_3 und CH_2Cl_2 , praktisch unlöslich in Pentan. Beim Versuch der Chromatographie in CH_2Cl_2 an Al_2O_3 (4–7% H_2O) wird der Ligand freigesetzt. Vgl. Ref. 6.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz, 20°C): τ 4.38 d (3- + 5-H), $^2J(^{117,119}\text{Sn-H})$ 81.0, 84.2 Hz; 4.62 d (2- + 6-H), $^3J(^{117,119}\text{Sn-H})$ 115.6, 120.2, J_{23} 16.6 Hz; Zuordnung aufgrund der chemischen Verschiebung relativ zueinander, ferner mit gleichem Ergebnis aufgrund der Annahme $|^2J(\text{Sn-H})| < |^3J(\text{Sn-H})|$, vgl. $\text{Sn}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$ [12]; 9.35 s (*endo*- CH_3Sn), $^2J(^{117,119}\text{Sn-H})$ 64.4, 66.3 Hz, 9.49 s (*endo*- CH_3Si), 9.77 s (*exo*- CH_3Sn), $^2J(^{117,119}\text{Sn-H})$ 54.0, 56.3 Hz, 9.85 s (*exo*- CH_3Si).

(d). 46.1 g (101 mmol) $\text{I} \cdot 2\text{ CuCl}$ wurden mit 132 g (0.5 mol) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{I}$ in 400 ml CH_2Cl_2 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Abziehen des Solvens, Aufnehmen in Pentan, Abfiltrieren des Unlöslichen und erneutes Abziehen des

Solvens vom Filtrat lieferte 23.2 g (89.7 mmol, 89%) reines, farbloses I [2]. Schmp. $\approx -10^\circ\text{C}$.

(2) *1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-bora-2,5-cyclohexadien (II)*

Die Darstellung von II kann entweder aus dem Rohdestillat von 1.b erfolgen [2] oder mit geringerer Gesamtausbeute, indem reines I mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ umgesetzt wird. Man erhielt so aus 23.2 g (89.7 mmol) I und 16.0 g (101 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ in Anlehnung an die frühere Vorschrift [2] 16.4 g (83 mmol; 92%, bezogen auf reines I) farbloses, ^1H -NMR-spektroskopisch reines II. Die Ausbeute über 5 Stufen betrug 13.7%, bezogen auf $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

(3) *Cyclopentadienyl{2-6- η -(1,1-dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-bora-2,5-cyclohexadien)}kobalt (III)*

In einem Schlenckrohr werden 450 mg (2.27 mmol) II und 610 mg (3.39 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ in 40 ml Diethylether unter Rühren und Kühlung (10°C) mit einer Quecksilberdampfampe (TQ 150, Hanau) bestrahlt. Nach Ende der Gasentwicklung (≈ 110 ml) wird noch 30 min unter Spülen mit N_2 weiterbestrahlt. Abziehen des Flüchtigen und Chromatographie in Pentan an Al_2O_3 (luftfrei, mit 7% H_2O desaktiviert) liefert als erste, rotbraune Zone wenig $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ und als zweite, braune Zone ein tiefrotes Eluat von III. Kristallisation aus Pentan, zuletzt bei -78°C liefert 420 mg (1.30 mmol, 57%) III. Gef.: C, 63.30; H, 6.18; Co, 13.16. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BCoSi}$ ber.: C, 63.37; H, 6.25; Co, 18.29. Tiefrote, nicht ganz luftbeständige Kristalle. Schmp. 87°C , Zers. $210-220^\circ\text{C}$; Sublimation bei $60^\circ\text{C}/10^{-6}$ bar.

^1H -NMR (C_6D_6 , 270 MHz, 20°C): τ 1.71 m (2 H_0), 2.53 m (2 $\text{H}_m + \text{H}_p$), 4.98 d (3- + 5-H), 5.85 s (C_5H_5), 7.28 d (2- + 6-H), 9.30 s (*endo*- CH_3Si), 10.25 s (*exo*- CH_3Si), J_{23} 12.8 Hz. ^{11}B -NMR (C_6D_6 , 19 MHz, 20°C): δ 20.9 ppm, gegen externes $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 67.88 MHz, 20°C): δ 134.1 (2 C_o), 128.0 ($\text{C}_6\text{D}_6 + 2 \text{C}_m + \text{C}_p$), 93.1 (C(3) + C(5), verbreitert), 81.7 (C_5H_5), 53.1 (C(2) + C(6)), 7.1 (*endo*- CH_3), 0.6 (*exo*- CH_3). MS: m/e 322 (74%; M^+), 307 (100; $M - \text{CH}_3$).

(4) *Die Acetylierungsprodukte IV und V*

(a). Zu 0.16 g (1.5 mmol) AlCl_3 in 18 ml CH_2Cl_2 gibt man bei Raumtemperatur 120 mg (1.53 mmol) CH_3COCl . Man kühlt auf 0°C und tropft unter Rühren in 10 min eine Lösung von 230 mg (0.71 mmol) III in 15 ml CH_2Cl_2 zu. Die Reaktionslösung wird 6 h bei 0°C gehalten und dann mit 30 ml H_2O hydrolysiert. Chromatographische Aufarbeitung der tiefroten organischen Phase an Al_2O_3 (luftfrei, mit 7% H_2O desaktiviert) mit Pentan/Ether-Gemisch (97/3) liefert nur eine sehr langsam wandernde, rotbraune Zone. Kristallisation aus Pentan bei -78°C ergibt 180 mg (0.65 mmol, 91%) Gemisch von IV und V (typisches Verhältnis IV/V = 94/6), aus dem durch Lösen in Pentan und erneutes Kristallisieren bei -78°C 160 mg (0.57 mmol, 81%) ^1H -NMR-spektroskopisch reines IV erhalten wird. Rötlich schwarze Kristalle. Schmp. $69-70^\circ\text{C}$, Zers. $110-115^\circ\text{C}$.

^1H -NMR (C_6D_6 , 270 MHz, 20°C): τ 5.80 s (C_5H_5); Vinyl-Gruppe: 6.83 dd (2- H_{syn}), 7.84 dd (1-H), 9.16 dd (2- H_{anti}), $^3J_{\text{cis}}$ 11.7, $^3J_{\text{trans}}$ 15.2, $^2J_{\text{syn,anti}}$ 1.3 Hz; *cis*-Vinyl-Gruppe: 6.90 d (1-H), 7.87 d (2-H), $^3J_{\text{cis}}$ 9.9 Hz; 7.70 s (CH_3CO),

9.08 s (*endo*-CH₃Si), 9.38 s (*exo*-CH₃Si: bei ungewöhnlich tiefem Feld durch Wechselwirkung mit der *cis*-CH₃CO-Gruppe). MS: *m/e* 278 (47%; *M*⁺), 198 (100; *M* - CH₃, -C₅H₅).

(b). Wenn man beim gleichen Ansatz das Eluat konzentriert und vor der Kristallisation 6 Tage bei Raumtemperatur stehen lässt, erhält man 180 mg (0.65 mmol, 91%) ¹H-NMR-spektroskopisch reines V. Nebenreaktionen oder Zersetzungen treten bei der Umwandlung von IV in V nicht auf; die Umwandlung erfolgt in gleicher Weise bei Lichtausschluss. Gef.: C, 56.04; H, 6.98. C₁₃H₁₀CoOSi ber.: C, 56.10; H, 6.88. Rötlich schwarze Kristalle. Schmp. 50–51°C, Zers. 110–115°C.

¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz, 20°C): τ 5.75 s (C₅H₅); Vinyl-Gruppe; 7.29 d (2-H_{syn}), 8.44 dd(d) (1-H), 8.58 d (2-H_{anti}), ³J_{cis} 11.5, ³J_{trans} 15.0, ²J_{syn,anti} ≈ 0, ⁴J₁₁ 1.2 Hz (Fernkopplung von 1-H mit 1-H der *trans*-Vinyl-Gruppe); *trans*-Vinyl-Gruppe: 7.21 d(d) (1-H), 8.26 d (2-H), ³J_{trans} 13.3 Hz; 7.80 s (CH₃CO), 9.29 s (*endo*-CH₃Si), 10.30 s (*exo*-CH₃Si). MS: *m/e* 278 (52%; *M*⁺), 198 (100; *M* - CH₃ - C₅H₅).

(5) Die Isomerisierung von IV zu V

Eine Probe von IV in C₆D₆ wurde 98 h bei 296 K gehalten. Bei 11 Zeiten (0 ≤ *t* ≤ 98 h) wurde durch Integration der C₅H₅-Signale von IV und V das Mengenverhältnis IV/V bestimmt. Die Auswertung ergab *k* (1.50 ± 0.03) × 10⁻⁵ s⁻¹ (Mittel aus 10 Werten mit Standardfehler) und mithilfe der Eyring-Gleichung Δ*G*[‡] 100 ± 2 kJ mol⁻¹.

(6) Daten von VI

MS (Peaks mit *m/e* > 250): *m/e* 382 (1%; *M*⁺), 354 (1, *M* - HBO), 312 (3; *M* - 70 (CH₃COCH=CH₂(?))), 289 (3; 354 - C₅H₅), 278 (10; *M* - C₆H₅BO), 276 (11; 354 - C₆H₆), 263 (7; 278 - CH₃), 261 (43; 276 - CH₃), 58 (100; Si(CH₃)₂⁺). Deutung: *M* = (C₅H₅Co[(CH₃)₂Si(CH=CHCOCH₃){CH=CHB(OH)-C₆H₅}].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G.E. Herberich und H. Müller, Angew. Chem., 83 (1971) 1020; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 10 (1971) 937.
- 2 G.E. Herberich, E. Bauer, J. Hengesbach, U. Koelle, G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber., 110 (1977) 760.
- 3 U. Koelle, W.-D.H. Beiersdorf und G.E. Herberich, J. Organometal. Chem., 152 (1978) 7.
- 4 G.E. Herberich, W. Koch und H. Lueken, J. Organometal. Chem., 160 (1978) 17.
- 5 G.E. Herberich, C. Engelke und W. Pahlmann, Chem. Ber., 112 (1979) 607.
- 6 G.E. Herberich und B. Hessner, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 180.
- 7 A.J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann und J. Bastide, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6865.
- 8 K. Carsten, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1978.
- 9 G.E. Herberich und K. Carsten, J. Organometal. Chem., 144 (1978) C1.
- 10 P. Paetzold und H.-P. Biermann, Chem. Ber., 110 (1977) 3678.
- 11 U. Krüerke, J. Organometal. Chem., 21 (1970) 83.
- 12 P. Krebs und H. Dreeskamp, Spectrochim. Acta A, 25 (1969) 1399.