

NOTIZEN

Ligandenverdrängungsreaktion an Bis(1-methylborinato)kobalt und Darstellung von (1-Methylborinato)-(tetraphenylcyclobutadien)kobalt¹

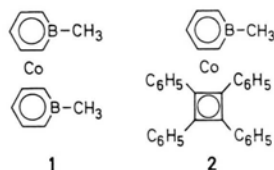
Ligand Substitution of Bis(1-methylborinato)cobalt and Synthesis of (1-Methylborinato)-(tetraphenylcyclobutadiene)cobalt¹

GERHARD E. HERBERICH und HANS J. BECKER
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **28b**, 828–829 [1973]; eingegangen am 6. Juli 1973)

Borabenzene derivatives, ligand substitution

Ein Überblick² über Ligandenverdrängungsreaktionen an Übergangsmetall- π -Komplexen vom Sandwich-Typ läßt eine einfache Regel erkennen: Unkatalysierten Ligandenverdrängungsreaktionen sind bevorzugt solche Sandwich-Verbindungen zugänglich, die die Edelgasregel verletzen; als Produkte entstehen Komplexe mit Edelgaskonfiguration. Das 1971 entdeckte Bis(1-methylborinato)kobalt^{3,4} **1** ist mit seinen „18+1“ Valenzelektronen ein Vertreter der seltenen Elektronenüberschuß-Komplexe und sollte daher ebenfalls Ligandenverdrängungsreaktionen eingehen.



Wir berichten nun, daß **1** bei 150 °C mit Diphenylacetylen sehr langsam tiefgelbes (1-Methylborinato)-(tetraphenylcyclobutadien)kobalt **2** bildet. Das Schicksal des abgespaltenen 1-Methylborinat-Liganden bleibt ungewiß. Geringe Mengen roter Nebenprodukte können chromatographisch abgetrennt werden. Diese Synthese ähnelt der bekannten Umsetzung von Dicyclopentadienylkobalt mit Diphenylacetylen zu Cyclopentadienyl(tetraphenylcyclobutadien)kobalt⁵, erfordert jedoch höhere Temperatur und längere Reaktionszeit. Offensichtlich ist **1** reaktionsträger, weil nach den massenspektro-

skopisch bestimmten Ionisierungsenergien von **1**³ und $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁶ der destabilisierende Einfluß des Überschuß-Elektrons bei **1** weniger ausgeprägt ist als bei $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

Die Molmasse des neuen Komplexes **2** und damit die Zahl der H-Atome im Molekül, die durch die Elementaranalyse nur ungefähr ($\pm 10\%$) festgelegt ist, wurden massenspektroskopisch bestimmt. Das Molekül-Ion erscheint als Basisspitze bei $m/e = 506$, das doppelt geladene Molekül-Ion mit der hohen relativen Intensität von 6% bei $m/e = 253$, begleitet von Satellitenspitzen im erwarteten Intensitätsverhältnis bei $m/e = 252,5$ und 253,5.

Das Molekül-Ion fragmentiert überwiegend durch sukzessive Abspaltung zweier Diphenylacetylen-Moleküle ($m^* = 212,6$ und 68,5), wie es von anderen Tetraphenylcyclobutadien-Komplexen bekannt ist⁷. Daneben beobachtet man auch die radikalische Abspaltung des $(\text{C}_5\text{H}_5\text{B-CH}_3)$ -Liganden ($m^* = 340,8$), wohingegen im Massenspektrum von Cyclopentadienyl(tetraphenylcyclobutadien)kobalt die analoge Abspaltung eines C_5H_5 -Radikals aus dem Molekül-Ion nicht auftritt⁷. Dieser charakteristische Unterschied beweist erneut, daß der $(\text{C}_5\text{H}_5\text{B-R})$ -Ligand (hier $\text{R} = \text{CH}_3$) ein schwächerer Donator als der C_5H_5 -Ligand ist, wie es bereits früher aus Ionisierungsenergien³ und IR-Daten¹ anderer Borinato-Metall-Komplexe abgeleitet worden ist.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** finden sich die Signale von 28 Protonen: Das bekannte Muster des 1-Methylborinat-Liganden⁴ mit dem Singulett der Methyl-Gruppe und den zwei komplexen Multipletts der Borabenzol-Gruppierung sowie das komplexe Signal der Phenylprotonen mit relativen Intensitäten von 3:2:3:20, so daß auch von daher die Konstitution von **2** gesichert ist.

Experimentelles

Im geschlossenen Rohr werden 310 mg (1,29 mMol) Bis(1-methylborinato)kobalt, 1,06 g (5,95 mMol) Diphenylacetylen und 1,5 ml Benzol 7 d auf 150 °C erhitzt. (Bei höheren Temperaturen treten rote Nebenprodukte verstärkt in Erscheinung.) Chromatographie des Produktgemischs an Al_2O_3 (O_2 -frei, mit 4% H_2O desaktiviert; Säule 50 cm lang und 2 cm weit) mit Pentan liefert drei Zonen:

Zone 1: Dunkelrotes Eluat, enthält 610 mg Kohlenwasserstoff und 130 mg **1**. Der Umsatz beträgt demnach 58%.

Zone 2: Gelbes Eluat, enthält **2**.

Zone 3: Eine geringe Menge einer unbekannt roten Substanz haftet am Säulenkopf und kann mit Benzol eluiert werden.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. E. HERBERICH, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, D-5100 Aachen, Templergraben 55.

Das Material der Zone 2 wird aus Pentan durch Kühlen auf -80°C kristallisiert. Wiederholung von Chromatographie und Kristallisation liefert 330 mg (Ausbeute: 50%, bezogen auf eingesetztes **1**; 83%, bezogen auf umgesetztes **1**) tiefgelber, nadeliger Kristalle von **2** (bei Raumtemperatur auch in Lösung praktisch luftbeständig, thermisch bis zum Schmelzpunkt stabil).

Zur Analyse wird noch über Sephadex LH-20 in CH_2Cl_2 unter Verwerfen eines Vorlaufs chromatographiert und erneut aus Pentan kristallisiert. Schmp. 183–184 $^{\circ}\text{C}$.

$\text{CoC}_{34}\text{H}_{28}\text{B}$ (506,34)

Ber. C 80,65 H 5,57 Co 11,64,

Gef. C 80,7 H 5,9 Co 11,3.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, Raumtemperatur; τ -Werte in ppm gegen internes TMS)

a) In CCl_4 : 2,67m(20H), \sim 4,5m(3H), 5,28d(2H), 9,77s(3H); $J_{23} = 9,0$ Hz.

b) In C_6D_6 : 2,42m(8H), 2,92m(12H), 4,42dd(2H), 4,8(1H, Signal teilweise verdeckt, Multiplizi-

tät nicht erkennbar), 5,07d(2H), 9,23s(3H); $J_{23} = 9,0$ Hz, $J_{34} = 6,0$ Hz; vgl. l. c.¹

MS (50 eV)

m/e ($I_{\text{rel.}}$ in %; Spitzen aufgeführt ab 5%) 506 (100; M^+), (415(2; $\text{CoC}_{28}\text{H}_{20}^+$)), 328(19; $\text{M}^+ - \text{C}_{14}\text{H}_{10}$), 253(6; M^{2+}), 237(13; $\text{CoC}_{14}\text{H}_{10}^+$), 178 (28; $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$), 150(23; $\text{CoC}_5\text{H}_5\text{B-CH}_3^+$), 148(7; $\text{CoC}_6\text{H}_6\text{B}^+$), 124(10; CoC_5H_5^+), 59(6; Co^+); m^* 340,8 (schwach, 506 \rightarrow 415), 212,6(506 \rightarrow 328), 145,9(150 \rightarrow 148), 133,9(237 \rightarrow 178), 68,5(328 \rightarrow 150), 14,7(237 \rightarrow 59).

IR-Spektrum (KBr-Preßling)

$\tilde{\nu}$ (in cm^{-1} , mit $I_{\text{rel.}}$) 3012(2), 2973(sh, 2), 2910(1), 2315(1), 1635(sh, 2), 1596(5), 1572(1), 1498(8), 1487(4), 1469(1), 1442(3), 1402(7), 1294(3), 1176(1), 1150(1), 1129(2), 1103(6), 1072(2), 1067(2), 1048(1), 1023(3), 979(1), 910(1), 868(3), 779(7), 766(2), 747(6), 741(sh, 5), 703(10), 694(9).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Farbwerken Hoechst AG für großzügige Förderung dieser Arbeit.

¹ Derivate des Borabenzols, III. Mitt.; II. Mitt.: G. E. HERBERICH u. H. J. BECKER, *Angew. Chem.* **85**, 817 [1973]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **12**, 764 [1973].

² Für Verdrängungen cyclisch konjugierter Liganden s. H. WERNER, *Fortschr. chem. Forsch.* **28**, 141 [1972]; für Ligandensubstitutionen in weiterem Zusammenhang A. Z. RUBEZHOV u. S. P. GUBIN, *Advances organomet. Chem.* **10**, 347 [1972].

³ G. E. HERBERICH, G. GREISS, H. F. HEIL u. J. MÜLLER, *Chem. Commun.* **1971**, 1328.

⁴ G. E. HERBERICH u. G. GREISS, *Chem. Ber.* **105**, 3413 [1972].

⁵ J. L. BOSTON, D. W. A. SHARP u. G. WILKINSON, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 3488.

⁶ J. MÜLLER u. L. D'OR, *J. organomet. Chem.* **10**, 313 [1967].

⁷ R. B. KING u. A. EFRATY, *Organic Mass Spectrometry* **3**, 1233 [1970].

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XLII¹

Aminierungsreaktionen mit N-Methylhydroxylamido-O-schwefelsäure

Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives, XLII¹

Aminating Reactions with N-Methylhydroxylamido-O-sulfuric Acid

KARL-HEINZ LINKE und RALF TURLEY

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

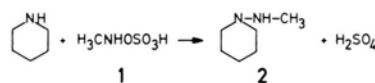
(Z. Naturforsch. **28b**, 829–830 [1973]; eingegangen am 21. Mai 1973)

N-methylhydroxylamido-O-sulfuric acid; 1.1-piperyl-2-methylhydrazine; 1.1-(α -pipercolyl)-2-methylhydrazine

Über die Verwendung von N-Methylhydroxylamido-O-schwefelsäure, $\text{H}_3\text{CNHOSO}_3\text{H}$ (**1**), als Rea-

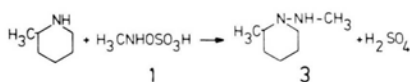
genz für Methyaminierungsreaktionen war bis auf die Darstellung von 1.2-Dimethylphenylhydrazin² aus N-Methylanilin und **1** in der Literatur nichts mitgeteilt worden. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Knüpfung von Stickstoff-Stickstoff-Bindungen durch Aminierungsreaktionen^{1,3-5} setzten wir **1** im Hinblick auf eine mögliche allgemeine Verwendbarkeit als Methyaminierungsmittel mit verschiedenen Aminen und Hydrazinen um.

Die Reaktion von Dialkylaminen mit **1** führte zu den entsprechenden 1.1-Dialkyl-2-methylhydrazinen. So erhielten wir durch direkte Methyaminierung von Piperidin 1.1-Piperyl-2-methylhydrazin (**2**), die gleiche Verbindung, die schon früher aus Piperidin über vier Reaktionsstufen dargestellt worden war⁶.



Bei der Reaktion von α -Pipercolin mit **1** erhielten wir das bisher noch unbekannt 1.1-(α -Pipercolyl)-2-methylhydrazin (**3**).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K.-H. LINKE, Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-5000 Köln 1, Zülpicher Straße 47.



3 war uns auch durch Aminierung von α -Pipicolin und anschließende Methylierung zugänglich. Die Identität dieser auf beiden Reaktionswegen erhaltenen Verbindungen konnte durch Vergleich ihrer IR-, NMR- und Massenspektren sowie ihrer physikalischen Daten festgestellt werden. Das bei der schrittweisen Methylierung von α -Pipicolin als Zwischenprodukt isolierte 1.1-(α -Pipecolyl)-2-methylenhydrazin (**4**) wurde bisher ebenfalls in der Literatur noch nicht beschrieben.

Versuche, durch direkte Methylierung von Dialkylhydrazinen zu den entsprechenden trialkylsubstituierten Triazaniumverbindungen zu gelangen, führten wir in der gleichen Weise durch, die uns bei der Darstellung von 2.2-Dialkyltriaaniumsalzen durch Aminierung der entsprechenden Hydrazine mit Hydroxylamido-O-schwefelsäure zu den besten Ergebnissen geführt hatte^{1,5}. Es konnte jedoch kein Hinweis dafür erhalten werden, daß sich bei den entsprechenden Umsetzungen ein Trialkyltriaaniumsulfat gebildet hatte.

Experimentelles

Darstellung von 1.1-Piperyl-2-methylhydrazin (**2**) und 1.1-(α -Pipecolyl)-2-methylhydrazin (**3**) durch direkte Methylierung der Amine mit **1**: 0,2 Mol Piperidin bzw. α -Pipicolin, 0,1 Mol **1** und 0,2 Mol Natriumhydroxid wurden in 200 ml Wasser mehrere Std. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Kühlung mit Natriumhydroxid gesättigt und die obere Phase abgetrennt. Die alkalische Lösung wurde mit Äther extrahiert und der Extrakt mit der bereits abgetrennten Phase vereinigt. Nach mehrstdg. Erhitzen über Bariumoxid wurde der Äther abgezogen und das Amin/Hydrazingemisch durch Destillation getrennt.

2: Sdp.₁₈ 37–38 °C (Ausb. ca. 50% bezogen auf **1**).

3: Sdp.₁₉₀ 107 °C (Ausb. ca. 25% bezogen auf **1**).

Darstellung von 1.1-(α -Pipecolyl)-2-methylenhydrazin (**4**): Zu 45,6 g (0,4 Mol) N-Amino- α -pipe-

colin⁷ wurde unter Rühren und Kühlung bei 10–15 °C eine äquimolare wäßrige Lösung von Formaldehyd getropft. Bei Zimmertemperatur wurde noch ½ Stde. nachgerührt und anschließend das Reaktionsgemisch mit Natriumhydroxid unter Kühlung gesättigt. Das als ölige Schicht abgeschiedene **4** wurde abgetrennt, über Bariumoxid erhitzt und destilliert. Sdp.₁₉₀ 123–124 °C; Ausb. 45,1 g (89%).

Elementaranalyse für C₇H₁₄N₂ (126,2):

Ber. C 66,63 H 11,19 N 22,18,
Gef. C 67,22 H 11,21 N 21,39.

Das NMR-Spektrum von **4** zeigt neben den Protonen des Ringgerüsts⁸ die N-Methylenprotonen als AA'System bei $\delta = 6,2$ ppm. Stärkste IR-Banden (600–4000 cm⁻¹; Film): 700, 890, 995, 1030, 1080, 1120, 1140, 1215, 1270, 1335, 1365, 1445, 1580, 2810, 2860, 2940, 3080 cm⁻¹.

Darstellung von 1.1-(α -Pipecolyl)-2-methylhydrazin (**3**) aus 1.1-(α -Pipecolyl)-2-methylenhydrazin (**4**): 37,8 g (0,3 Mol) **4** wurden so schnell zu 6,1 g (0,16 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 300 ml absol. Äther getropft, daß die Siedetemperatur erhalten blieb. Nach beendeter Reaktion wurde überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid durch vorsichtige Zugabe von Wasser zerstört. Die ätherische Phase wurde abgetrennt, über Bariumoxid getrocknet und anschließend der Äther abgezogen. Das Produkt wurde über eine Füllkörperkolonne unter vermindertem Druck destilliert.

Sdp.₁₉₀ 107 °C; Ausb. 37,8 g (98,5%).

Elementaranalyse für C₇H₁₆N₂ (128,2):

Ber. C 65,60 H 12,55 N 21,85,
Gef. C 65,73 H 12,33 N 21,88.

Im NMR-Spektrum von **3** erscheint die N-Methylgruppe als Singulett bei $\delta = 2,4$ ppm. Stärkste IR-Banden (600–4000 cm⁻¹; Film): 724, 804, 860, 915, 987, 1062, 1082, 1115, 1185, 1275, 1340, 1375, 1450, 1490, 2760, 2840, 2940, 3200 cm⁻¹.

Verwendete Geräte: Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät IR 10 der Firma Beckmann aufgenommen, die NMR-Spektren (ohne Standard) mit dem Gerät A 60 D der Firma Varian. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis u. Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, durchgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

¹ XLI. Mitt.: K.-H. LINKE u. R. TURLEY, Z. Naturforsch. **28b**, 781 [1973].

² O. WESTPHAL u. W. DE BURLET, Angew. Chem. **58**, 77 [1945].

³ K.-H. LINKE u. R. TURLEY, Z. anorg. allg. Chem. **377**, 139 [1970].

⁴ K.-H. LINKE u. R. TURLEY, Angew. Chem. **83**, 884 [1971]; Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 813 [1971].

⁵ K.-H. LINKE, R. TURLEY u. W. GOSSEL, Z. Naturforsch. **27b**, 1005 [1972].

⁶ G. ZINNER, H. BÖHLKE u. W. KLIEGEL, Arch. Pharm. **299**, 245 [1966].

⁷ L. KNORR, Liebigs Ann. Chem. **221**, 297 [1883].

⁸ High resolution NMR spectra Catalog, Varian analytical instrument division, Vol. **2**, 477 [1963].