

Günter Schmid und Heinrich Nöth

Metall-Bor-Verbindungen, V<sup>1)</sup>

## Die Diarylbor-Gruppe als Ligand in Phosphin-kobalt(II)-Verbindungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 7. April 1967)

■

Aus  $(\text{diphos})_2\text{CoH}$  ( $\text{diphos} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ) und  $\text{R}_2\text{BCl}$  ( $\text{R}_2\text{B} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}$  bzw. 9-Bora-fluorenyl) entstehen unter Wasserstoffentwicklung  $(\text{diphos})_2\text{CoCl}_2$  und *trans*- $(\text{diphos})_2\text{Co}(\text{BR}_2)_2$ . Die Diphenylbor- bzw. 9-Bora-fluorenyl-Gruppe ist Träger negativer Ladung. Sie läßt sich durch Ligandenaustauschreaktion übertragen, wie die Synthese von Verbindungen mit Fe-B-, Mn-B-, Ni-B- und Au-B-Bindung zeigt.

■

Die thermische Stabilität von Koordinationsverbindungen, die über eine Metall-Bor-Bindung verfügen, hängt von der Natur der Liganden, der Art der borständigen Substituenten sowie der Oxydationsstufe des Metallatoms ab<sup>2)</sup>. Sowohl für Verbindungen mit koordinativer als auch kovalenter Metall-Bor-Bindung scheint zu gelten, daß eine Stabilitätszunahme mit der Negativierung des Zentralatoms verbunden ist. Dies demonstriert z.B. die Verbindung  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (beständig bis  $\sim 100^\circ$ )<sup>3)</sup>, während ein  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$  bislang nicht synthetisiert werden konnte<sup>4)</sup>. Ebenso übertrifft das Anion  $[\text{H}_3\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$  das phosphinfreie  $[\text{H}_3\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  an Stabilität<sup>5)</sup>. Als eine zwar sehr reaktionsfähige und luftempfindliche, sonst jedoch sehr beständige Verbindung erwies sich das vor einiger Zeit von uns bereits kurz beschriebene  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Co}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  (1)<sup>6)</sup>. Seine physikalischen Eigenschaften legten die Übernahme negativer Ladung durch die Diphenylbor-Gruppe nahe. Diese Folgerung wurde experimentell überprüft; weitere Vertreter des Verbindungstyps  $(\text{diphos})_2\text{Co}(\text{BR}_2)_2$  ( $\text{diphos} = \text{ditertiäres Diphosphin}$ ) wurden dargestellt.

1) IV. Mittel.: G. Schmid und H. Nöth, J. organometal. Chem. 7, 129 (1967).

2) H. Nöth und G. Schmid, Allg. prakt. Chem. [Wien] 17, 610 (1966).

3) H. Nöth und G. Schmid, Z. anorg. allg. Chem. 345, 69 (1966).

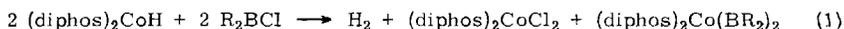
4) G. Schmid, Dissertat., Univ. München 1964.

5) G. W. Parshall, J. Amer. chem. Soc. 86, 361 (1964).

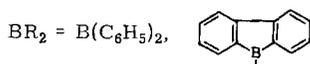
6) G. Schmid und H. Nöth, Z. Naturforsch. 20b, 1008 (1965).

## Darstellung von Bis(diarylboro)-bis(ditert.-diphosphin)-kobalt(II)-Verbindungen

Die Synthese derartiger Verbindungen gelang bisher nur nach einem Verfahren: Umsetzung eines Diarylborchlorids mit einem Bis(ditert.-diphosphin)-kobalt(I)-hydrid in Benzol oder Xylol gemäß (1). Die Kobalt-Bor-Verbindung bleibt in Lösung, während der Kobaltchlorid-Komplex ausfällt.



diphos =  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (TPÄ),  $o-\text{C}_6\text{H}_4[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$  (TMPB);



Im Gegensatz zur Darstellung der  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}$ -Verbindungen erfordert die Synthese der 9-Bora-fluoren-Derivate eine höhere Reaktionstemperatur; siedendes Xylol liefert die erforderlichen Reaktionsbedingungen. Der Unterschied dürfte auf die im Vergleich zu  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$  schwächere Lewis-acide Wirkung des 9-Chlor-9-bora-fluorens zurückzuführen sein. Dies legt nahe, daß der erste Reaktionsschritt in einer Addition der Lewis-Säure  $\text{R}_2\text{BCl}$  an das Kobalthydrid besteht.

Über die Einwirkung anderer Borhalogenide wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BCl}$  und  $\text{BJ}_3$  auf  $(\text{diphos})_2\text{CoH}$  berichten wir demnächst in anderem Zusammenhang, da die entstehenden Reaktionsprodukte nicht nur von der Lewis-Acidität des Borhalogenides, sondern auch von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels abhängig sind.

## Physikalische Eigenschaften und Struktur

In der Tabelle sind einige Eigenschaften der neuen Kobalt-Bor-Verbindungen aufgeführt. Die kristallinen Komplexe sind alle sehr sauerstoffempfindlich; die Oxydation führt zu grün bis grünblau gefärbten Produkten.

Physikalische Eigenschaften der (Diarylboro)-phosphin-kobalt-Komplexe

Verbindung	Farbe der Kristalle	Schmp.	$\delta^{11\text{B}^{\text{a}}}$ [ppm]	magnet. Moment [BM]
1. (TPÄ) <sub>2</sub> Co[B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (1)	braun	85°	—	2.84
2. (TPÄ) <sub>2</sub> Co(BC <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> (2)	braun	186°	—	—
3. (TMPB) <sub>2</sub> Co[B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3)	dunkelbraun	119°	+23.5	—
4. (TMPB) <sub>2</sub> Co(BC <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> (4)	dunkelbraun	115°	+15.0	—

<sup>a)</sup> Chem. Verschiebungen in ppm, bezogen auf  $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  als externer Standard.

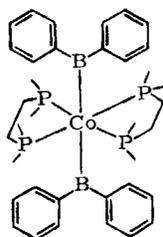
Sie lösen sich gut in Benzol, Xylol oder Äthern. Das in Benzol für **1** gefundene Mol.-Gew. entspricht dem Neutalmolekül. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von **1** in Tetrahydrofuran liegt bei einer sehr verdünnten Lösung (31.2 mg **1** in 10 ccm Tetrahydrofuran) um den Faktor  $10^3$  höher als für das reine Lösungsmittel, damit jedoch beträchtlich unter den Werten, wie sie z. B. für LiJ oder LiBH<sub>4</sub> im gleichen

Lösungsmittel gefunden werden<sup>7)</sup>. Sowohl die niedrigen Schmelzpunkte der Verbindungen als auch ihre gute Löslichkeit in unpolaren Solventien legen einen weitgehend kovalenten Aufbau der Moleküle nahe. Die nicht zu übersehende Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit in Tetrahydrofuran spricht dafür, daß es in diesem stark polaren Agens geringfügig zur Bildung von freien Ionen kommt.

Die IR-Spektren der Verbindungen **1–4** sind sehr bandenreich. Im aufgenommenen Bereich von 4000–600/cm findet sich keine Bande, die eindeutig der Co–B-Valenzschwingung zuzuordnen wäre. Da auch die Co–P-Valenzschwingung im längerwelligen Teil des Spektrums liegen wird, tragen die IR-Spektren zur Strukturaufklärung der Verbindungen wenig bei.

Von großer Bedeutung für die Struktur der Komplexe ist das für **1** gemessene magnetische Moment von  $2.84 \pm 0.1 \text{ BM}$ <sup>8)</sup>. Dieser Wert legt ein  $\text{Co}^{2+}$ -Ion in planarquadratischer Umgebung mit starkem Ligandenfeld nahe. Die nicht sehr zahlreichen  $\text{Co}^{2+}$ -Verbindungen dieser Konfiguration zeigen magnetische Momente in dieser Größenordnung<sup>9)</sup>. Dies bedeutet, daß die  $\text{R}_2\text{B}$ -Gruppen Träger negativer Ladung sind.

Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß das Kobaltatom in diesen Komplexen die Koordinationszahl 4 besitzt. Vielmehr ist aufgrund aller Eigenschaften der neuen Verbindungen anzunehmen, daß die Koordinationszahl 6 vorliegt, wobei gemäß der Abbild. die 4 Phosphoratome der bidentaten Diphosphine zusammen mit dem Co-Ion in einer Ebene liegen und die Boratome der beiden Diarylborgruppen in größerem Abstand und demgemäß in *trans*-Stellung die restlichen Koordinationsstellen besetzen. Diese verzerrte, oktaedrische Konfiguration ist aufgrund des *Jahn-Teller*-Effekts in „low spin“- $d^7$ -Komplexen nicht unerwartet. Ein polares, koordinierendes Medium vermag die  $\text{R}_2\text{B}$ -Gruppen als durch Solvation stabilisierte Anionen abzulösen. Die Struktur und die Bindungsverhältnisse in **1–4** sind sicherlich stark verschieden von jenen in  $(\text{TP}\ddot{\text{A}})_2\text{CoX}_2$ , worauf bereits der Farbunterschied  $\text{X} = \text{Cl}$  (grün),  $\text{Br}$  (grün)<sup>10)</sup>,  $\text{J}$  (grün) hinweist. Die Elektronenspektren der Verbindungen konnten wir bisher nicht vermessen.



Strukturmodell für **1**

Die beobachtete chemische Verschiebung  $\delta^{11}\text{B}$ , die wegen des zu geringen Bor-gehalts in **1** und **2** nicht bestimmt werden konnte, liegt bei **3** und **4** bei höherer Feldstärke als das  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Referenzsignal. Dies ist insofern ungewöhnlich, als bei

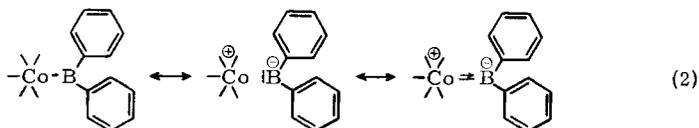
<sup>7)</sup> G. N. Schrauzer, Dissertat., Univ. München 1956.

<sup>8)</sup> Nach Messungen von W. Beck und H. Stettner.

<sup>9)</sup> F. A. Cotton und R. H. Holm, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2983 (1960).

<sup>10)</sup> J. Chatt, F. A. Hardt und D. T. Roseveau, J. chem. Soc. [London] **1961**, 5504.

dreibindigen Borverbindungen selbst für  $\text{BJ}_3$  nur eine chemische Verschiebung von +7.1 ppm (wegen des großen paramagnetischen Anisotropieanteiles der Jodatome) gemessen wurde. Die höchste chemische Verschiebung für Verbindungen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BX}$  wurde bisher in  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{O}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  mit -28.5 ppm beobachtet<sup>11)</sup>, bedingt durch den hohen Doppelbindungsanteil der  $\text{B}-\text{O}$ -Bindung. Nimmt man an, daß kein wesentlicher paramagnetischer Kontaktshift in den untersuchten Verbindungen vorliegt, so kann die gemessene chemische Verschiebung nur mit einer Negativierung der Boratome gedeutet werden, wie dies auch die magnetische Messung nahelegt. Wir nehmen an, daß eine Mesomeriestabilisierung im Sinne von (2) mit beiträgt, die Diarylborgruppe als Ligand am Zentralatom zu stabilisieren, wobei der Einfachheit halber nur eine der beiden  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}$ -Gruppierungen in (2) berücksichtigt ist. In diesem Sinne kann die  $\text{R}_2\text{B}$ -Gruppe als komplexstabilisiertes „Pseudodiarylcarben“ aufgefaßt werden, eine Hypothese, die experimentell zu prüfen sein wird. Es ist zu hoffen, daß eine Röntgenstrukturanalyse diese Strukturvorstellung weiter sichert.

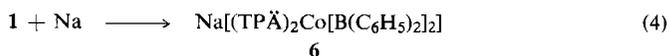
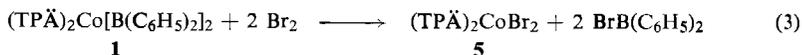


### Chemische Eigenschaften

Die chemischen Eigenschaften der neuen Verbindungsklasse studierten wir am Beispiel der Verbindung **1**, die besonders leicht zugänglich ist.

Die große Sauerstoffempfindlichkeit wurde bereits erwähnt. Einleiten von  $\text{O}_2$  in eine **1**-Lösung in Tetrahydrofuran liefert einen hellblauen, kristallinen,  $\text{B}$ -freien Niederschlag in praktisch quantitativer Ausbeute, dessen  $\text{Co}$ -Gehalt einem  $[(\text{TP}\ddot{\text{A}})_2\text{CoO}]_n$ <sup>12)</sup> entspricht. Zweites Reaktionsprodukt ist Tetraphenyldiboroxid.

Auch mittels Brom läßt sich ein oxydativer Abbau der  $\text{Co}-\text{B}$ -Bindungen durchführen. Die Spaltprodukte der nach (3) verlaufenden Reaktion sind Diphenylborbromid und  $(\text{TP}\ddot{\text{A}})_2\text{CoBr}_2$ .



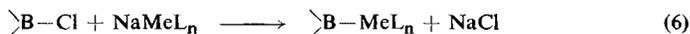
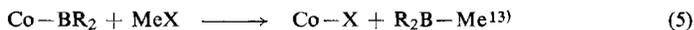
Die Reduktion von **1** mit Natriumamalgam in Tetrahydrofuran führt unter Farbaufhellung der Lösung zu dem ebenfalls luftempfindlichen, hellroten, diamagnetischen Natriumsalz **6** nach (4).

Dieses Ergebnis bestätigt das Vorliegen eines  $d^7$ -Niedrigspin-Komplexes in **1**, da der Einbau eines weiteren Elektrons zu einem diamagnetischen  $d^8$ -Komplex von  $\text{Co}^I$  führen muß. Versuche, das sicherlich sehr instabile Hydrid  $(\text{TP}\ddot{\text{A}})_2\text{CoH}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  zu isolieren, wurden nicht unternommen.

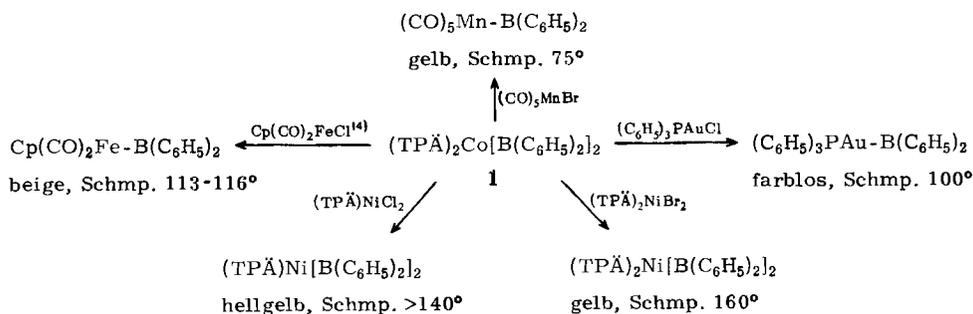
<sup>11)</sup> H. Vahrenkamp, Dissertat., Univ. München 1967.

<sup>12)</sup> Diese Verbindung wurde nicht näher untersucht. Die Farbe des Produktes läßt eine  $\text{Co}^{II}$ -Verbindung erwarten.

Die beiden zuerst aufgeführten Reaktionen beweisen die intakte  $(C_6H_5)_2B$ -Gruppierung in **1**. Da diese gemäß den physikalischen Eigenschaften eine negative Ladung trägt, war die anionische Übertragung dieser Gruppe auf andere Verbindungen wahrscheinlich. In der Tat reagiert **1** mit zahlreichen komplexen Metallhalogeniden unter Austausch der  $R_2B$ -Gruppe gegen Halogenid nach dem Schema (5), und dieser



Reaktionsweg bildet eine bequeme und vielseitig anwendbare Methode zur Darstellung bekannter und neuer Metall-Bor- und Nichtmetall-Bor-Verbindungen. Sie ist deshalb von besonderem Vorteil, weil so auch Metall-Bor-Bindungen aufzubauen sind, die gemäß Schema (6) mangels eines geeigneten Alkali-Metallates  $Na[MeL_n]$  ( $L =$  Ligand wie z. B.  $CO$ ,  $NO$  usw.)<sup>2)</sup> nicht zugänglich sind. In diesem Sinne ist **1** eine „Grignard“-Verbindung, welche die anionische Einführung des  $R_2B$ -Restes in zahlreiche Systeme gestattet.



Die Übersicht zeigt, daß gemäß (5) Verbindungen mit  $Mn-B$ -,  $Fe-B$ -,  $Ni-B$ - oder  $Au-B$ -Bindung dargestellt werden können. Dabei werden beide  $R_2B$ -Gruppen der Kobaltverbindung übertragen. Treibende Kraft der Reaktionen ist unseres Erachtens die Unlöslichkeit des entstehenden  $(TP\ddot{A})_2CoX_2$  in den verwendeten Lösungsmitteln, wodurch die Einstellung von Ligandenaustauschgleichgewichten unterdrückt und somit der praktisch quantitative Reaktionsablauf ermöglicht wird.

Die Verbindung  $Cp(CO)_2Fe-B(C_6H_5)_2$  wurde auch nach (6) dargestellt<sup>4,15,16)</sup>, während ein  $(CO)_5Mn-B(C_6H_5)_2$  auf gleichem Weg nicht erhältlich war<sup>4,15)</sup>. Die gelbe, oxydationsempfindliche Verbindung ähnelt dem stabileren  $(C_6H_5)_3P(CO)_4Mn-B(C_6H_5)_2$ <sup>3)</sup>. Das diamagnetische  $(TP\ddot{A})_2Ni[B(C_6H_5)_2]_2$  ist mit  $Na[(TP\ddot{A})_2Co[B(C_6H_5)_2]_2]$  isoelektronisch und zählt neben  $(TP\ddot{A})Ni[B(C_6H_5)_2]_2$  zu den ersten Vertretern mit einer Nickel-Bor-Bindung. Von den genannten neuen Metall-Bor-Verbindungen zeichnet sich das Diphenylboro-triphenylphosphin-gold(I) durch eine

<sup>13)</sup> Der Übersichtlichkeit wegen wurden die restlichen Bindungen des  $Co$  und des Metalls  $Me$  fortgelassen.

<sup>14)</sup>  $Cp = \pi$ -gebundenes  $C_5H_5^-$ .

<sup>15)</sup> *H. Nöth und G. Schmid*, *Angew. Chem.* **75**, 861 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 623 (1963).

<sup>16)</sup> *W. Zschau*, Diplomarb., Univ. München 1966.

beachtliche Unempfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Wasser aus. In dieser Hinsicht gleicht es dem  $[(C_2H_5)_3P]_2Pt[B(C_6H_5)_2]Cl^{(6)}$ . Diese Stabilitätszunahme findet sich — soweit bisher Vertreter beschrieben sind — immer, wenn man innerhalb einer Gruppe der Übergangsmetalle von den Gliedern der 1. zu jenen der 3. Reihe geht; sie ist u. a. eine Folge der besseren Überlappungsmöglichkeit der am Aufbau der  $\sigma$ -Bindung beteiligten Orbitale, wobei auch Doppelbindungsanteile in der Metall-Bor-Bindung eine Rolle spielen können.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*. Herrn Dr. H. Vahrenkamp danken wir für die Aufnahme der Kernresonanzspektren, Herrn Doz. Dr. W. Beck und Herrn Dipl.-Physiker H. Stettner für die Ausführung der magnetischen Messungen.

### Beschreibung der Versuche<sup>17)</sup>

Alle Versuche wurden in  $N_2$ -Atmosphäre und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. Die  $^{11}B$ -Kernresonanzspektren wurden mit einem HA-100-Kernresonanzspektrometer der Firma Varian, Palo Alto, aufgenommen, die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mit dem Leitfähigkeitsmeßgerät Typ LBR der Wiss.-techn. Werkstätten, Weilheim, durchgeführt. C,H-Mikroanalysen fertigte das Mikroanalytische Laboratorium des Institutes für Anorganische Chemie der Universität München unter Zuschlag von  $V_2O_5$  oder  $WO_3$ . Zur Bor-Bestimmung diente der  $H_2SO_4/H_2O_2$ -Aufschluß und Titration der gebildeten Borsäure als Mannitoborsäure. Zur Halogenidanalyse wurde mit KOH aufgeschlossen und nach Mohr oder Volhard titriert. Co ließ sich als  $K_3[Co(NO_2)_6]$  und Ni als Ni-Glyoximat gravimetrisch, Mn komplexometrisch, Fe oxydimetrisch erfassen, während Au in elementarer Form ausgewogen wurde.

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte kryoskopisch in Benzol.

*Diphenylborchlorid*<sup>18)</sup> und *9-Chlor-9-bora-fluoren*<sup>3, 19)</sup> wurden nach Literaturvorschriften gewonnen,  $(TP\ddot{A})_2CoH$  durch  $LiAlH_4$ -Reduktion von  $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$ <sup>20)</sup>, *o*-Phenylen-bis(dimethylphosphin) (TMPB) aus Dimethylphosphorchlorid<sup>21–23)</sup> und *o*-Chlor-brombenzol nach Hardt<sup>24)</sup> in 17proz. Ausb.  $(TP\ddot{A})_2Co[B(C_6H_5)_2]_2$  erhielten wir aus  $(TP\ddot{A})_2CoH$  und  $(C_6H_5)_2BCl^{(6)}$ .

*Bis(9-bora-fluorenyl-(9))-bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-kobalt(II) (2)*: 2.5 g  $(TP\ddot{A})_2CoH$  (2.9 mMol) wurden unter Rühren in 50 ccm Xylol mit 0.59 g *9-Chlor-9-bora-fluoren* (2.9 mMol) 3—4 Stdn. bei 120° unter Rückfluß umgesetzt. Danach wurde der grüne Niederschlag von  $(TP\ddot{A})_2CoCl_2$  von der braunen Lösung mittels einer G 4-Fritte abgetrennt. Das nach Abdampfen des Xylols i. Vak. zurückbleibende Öl wurde in Tetrahydrofuran aufgenommen und die Lösung i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Nach längerem Aufbewahren bei  $-10^\circ$  ließen sich 1.35 g (79 %) **2** vom Schmp. 186° isolieren.

$C_{76}H_{64}B_2CoP_4$  (1181.8) Ber. B 1.83 Co 4.99 Gef. B 1.75 Co 5.03

17) Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

18) E. W. Abel, S. H. Dandegaonker, W. Gerrard und M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4697.

19) R. Köster, Angew. Chem. **75**, 419 (1963).

20) F. Zingales, F. Canzani und A. Chiesa, Inorg. Chem. **2**, 1303 (1963).

21) J. Goubeau, R. Baumgartner und W. Koch, Z. anorg. allg. Chem. **337**, 174 (1965).

22) E. L. Gefter, Z. allg. Chem. **28**, 1398 (1958).

23) P. J. Christen, van der Linde und F. N. Hooge, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 162 (1959).

24) F. A. Hardt, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3324.

*Bis[o-phenylen-bis(dimethylphosphin)]-kobalt-hydrid*: 2,45 g wasserfreies  $\text{CoBr}_2$  (11.0 mMol) in 20 ccm Tetrahydrofuran wurden unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 4,30 g des *Phosphins* in 20 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Dabei bildete sich rasch der dunkelgrüne, schwer lösliche Komplex  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{P}(\text{CH}_3)_2)_2]_2\text{CoBr}_2$  in 83proz. Ausb. (5.55 g).

2.0 g des Komplexes wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran bei  $-30^\circ$  unter Rühren mit einer Lösung von 0.37 g  $\text{LiAlH}_4$  in 10 ccm Tetrahydrofuran umgesetzt. Von der resultierenden roten Lösung entfernte man nach 30 Min. das Lösungsmittel i. Vak. und digerierte den Rückstand mit Benzol. Das Filtrat wurde bis zur Kristallisation des dunkelroten  $[\text{TMPB}]_2\text{CoH}$  eingengt. Ausb. 1.43 g (97%), Schmp.  $>350^\circ$ . Die Co—H-Valenzschwingung wurde bei 1850/cm beobachtet; sie ist gegenüber  $[\text{TPÄ}]_2\text{CoH}^{20)}$  um 34/cm zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

*Bis(diphenylboro)-bis[o-phenylen-bis(dimethylphosphin)]-kobalt(II) (3)*: 1.43 g (3.1 mMol)  $[\text{TMPB}]_2\text{CoH}$  in 40 ccm Benzol wurden mit 0.62 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$  (3.1 mMol) versetzt. Nach 5stdg. Kochen unter Rückfluß wurde die braune Lösung vom gebildeten  $[\text{TMPB}]_2\text{CoCl}_2$  abgefrittet, das mit heißem Benzol behandelt wurde. Zurück blieb blaugrünes  $[\text{TMPB}]_2\text{CoCl}_2$  ( $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{CoP}_4$ : ber. Cl 13.48, gef. 14.80).

Verjagen des Benzols von den Filtraten bei  $60^\circ$  i. Vak. lieferte 1.20 g (89%) **3**, das aus wenig THF umkristallisiert wurde. Das dunkelbraune, kristalline **3** schmolz bei  $119^\circ$ ; es zeigte ein einziges, breites  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzsignal bei  $+23.5$  ppm.

$\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{CoP}_4$  (785.4) Ber. C 66.51 H 6.67 B 2.76 Co 7.51  
Gef. C 50.05<sup>25)</sup> H 6.62 B 2.58 Co 7.62

*Bis(9-bora-fluorenyl-(9))-bis[o-phenylen-bis(dimethylphosphin)]-kobalt(II) (4)*: Wie vorstehend aus 0.51 g  $[\text{TMPB}]_2\text{CoH}$  und 0.875 g  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BCl}$  in 10 ccm siedendem Xylol; Ausb. 0.435 g dunkelbraunes **4** (100%) vom Schmp.  $115^\circ$ ,  $\delta^{11}\text{B} + 15$  ppm; daneben blaugrünes, unlösliches  $[\text{TMPB}]_2\text{CoCl}_2$  (ber. Cl 13.48, gef. Cl 13.60).

$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{CoP}_4$  (781.4) Ber. C 67.64 H 6.19 B 2.77 Co 7.54  
Gef. C 48.18<sup>25)</sup> H 6.16 B 2.20 Co 7.63

*Reaktion von Sauerstoff mit I*: Durch eine Lösung von 1.0 g **1** (0.48 mMol) in 50 ccm Tetrahydrofuran perlte 1 Stde. lang trockener *Sauerstoff*. Es bildete sich ein blauer Niederschlag, der abgefrittet und mit Tetrahydrofuran gewaschen wurde. Ausb. 0.7 g  $[(\text{TPÄ})_2\text{CoO}]_n$  (96%) (ber. Co 6.76, gef. 6.89). Vom grünlich gefärbten Filtrat wurde das Tetrahydrofuran i. Vak. verjagt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.2 g *Tetraphenyldiboroxid* vom Schmp.  $114-116^\circ$ , Misch-Schmp.  $114-116^\circ$ . Identifizierung auch durch IR-Spektrenvergleich.

*Reaktion von Brom mit I*: 1.4 g **1** in 30 ccm  $\text{CCl}_4$  wurden unter Rühren mit 4.80 mMol  $\text{Br}_2$ , gelöst in 10 ccm  $\text{CCl}_4$ , umgesetzt. Nach 10–15 Min. setzte sich ein grünes Kristallinat ab. Nach 2 Stdn. wurde von 1.1 g  $(\text{TPÄ})_2\text{CoBr}_2$  (**5**) abgefrittet und im Filtrat nach Einengen der Lösung das gebildete  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$  durch sein  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzsignal bei  $-59 \pm 5$  ppm identifiziert.

**5**:  $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{CoP}_4$  (1015.5) Ber. Br 15.74 Co 5.81 Gef. Br 16.15 Co 5.56

*Natrium-bis(diphenylboro)-bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-kobaltat(I) (6)*: 2.5 g **1** in 100 ccm Tetrahydrofuran wurden unter kräftigem Rühren 5 Stdn. mit 400 g 1proz. *Natrium-*

<sup>25)</sup> Der bei der Verbrennungsanalyse erhaltene C-Wert lag auch bei der Zugabe von Zuschlägen bei dieser Verbindung zu niedrig (bis zu 20%), während der H-Wert stets innerhalb der Fehlergrenzen lag. Wir führen dies auf Carbid- bzw. Carbid-Borid-Bildung zurück.

amalgam umgesetzt. Überschüss. Amalgam wurde über einen am Kolbenboden angeblasenen Hahn abgetrennt. Aus der klaren, hellroten, extrem sauerstoffempfindlichen Lösung kristallisierte beim Entzug des Lösungsmittels i. Vak. das diamagnetische Salz **6** aus, das i. Vak. getrocknet wurde.

$\text{Na}[\text{C}_{76}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{CoP}_4]$  (1208.9) Ber. B 1.79 Co 4.88 Na 1.90 Gef. B 1.65 Co 4.71 Na 1.89

*Diphenylboro- $\pi$ -cyclopentadienyl-dicarbonyl-eisen*: Eine Lösung von 1.1 g **1** (1.0 mMol) in 50 ccm Tetrahydrofuran wurde mit 0.42 g  $\text{C}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  versetzt und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur gerührt. Dabei bildeten sich rasch ein grüner Niederschlag von  $(\text{TP}\ddot{\text{A}})_2\text{CoCl}_2$  und eine braune Lösung. Nach 4 Stdn. wurde abgefrittet und der  $\text{CoCl}_2$ -Komplex ( $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{CoP}_4$ , ber. Cl 7.66, gef. Cl 7.60) durch Waschen mit Benzol gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat blieb ein grünstichiges Produkt zurück, aus dem durch Lösen in Benzol 0.6 g beiges *Diphenylboro- $\pi$ -cyclopentadienyl-dicarbonyl-eisen* von etwas beigemengtem grünem  $(\text{TP}\ddot{\text{A}})_2\text{CoCl}_2$  abgetrennt werden konnten. Die Eisen-Bor-Verbindung wurde durch Schmp. (115°) sowie IR-Spektrum charakterisiert, in Übereinstimmung mit einem aus  $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  und  $\text{ClB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  dargestellten authent. Präparat.

*Diphenylboro-pentacarbonyl-mangan(I)*: 4.1 g **1** (3.5 mMol) wurden in 100 ccm Benzol mit 1.93 g  $\text{BrMn}(\text{CO})_5^{26)}$  (7.0 mMol) versetzt und 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mehrmals mit einigen ccm Petroläther gewaschen. Aus dem Filtrat fielen 0.5 g  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  an. Mit Äther ließen sich aus dem Rückstand 1.5 g  $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (60%) vom Schmp. 75° extrahieren, dessen  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzsignal bei  $-42.8$  ppm lag. Zurück blieb  $(\text{TP}\ddot{\text{A}})_2\text{CoBr}_2$  ( $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{CoP}_4$ , ber. Br 15.74, gef. Br 16.30), das zur weiteren Reinigung mit wenig Benzol gewaschen wurde.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{BMnO}_5$  (360.0) Ber. B 3.00 Mn 15.26

Gef. B 2.80 Mn 15.85 Mol.-Gew. 369

*Bis(diphenylboro)-bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-nickel(II)*: Zu 0.6 g in 30 ccm stickstoffgesättigtem Tetrahydrofuran gelöstem **1** (0.5 mMol) fügte man unter Rühren 0.5 g  $\text{Br}_2\text{Ni}(\text{TP}\ddot{\text{A}})_2^{27)}$  (0.5 mMol). Schon nach kurzer Zeit trat ein grüner Niederschlag auf, während sich die Lösung dunkelgelb bis braun färbte. Nach 1 Stde. trennte man den Niederschlag mittels einer G4-Fritte ab und trocknete ihn nach zweimaligem Waschen mit wenig Tetrahydrofuran i. Vak. Auswaage 0.45 g  $(\text{TP}\ddot{\text{A}})_2\text{CoBr}_2$  (90%;  $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{CoP}_4$ , ber. Br 15.74, gef. Br 15.98). Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat i. Vak. erbrachte eine schmutzige gelbe Festsubstanz, die durch Lösen in wenig Äther beim Stehenlassen in der Kälte 0.4 g (80%) der gelben, kristallinen Ni—B-Verbindung, Schmp. 150—160° (Zers.) lieferte.

$\text{C}_{76}\text{H}_{68}\text{B}_2\text{NiP}_4$  (1185.6) Ber. B 1.83 Ni 4.97

Gef. B 1.64 Ni 4.40 Mol.-Gew. 1095

*Bis(diphenylboro)-[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-nickel(II)*: In ca. 50 ccm Benzol kamen 2.0 mMol **1** (2.4 g) und 2.0 mMol  $(\text{TP}\ddot{\text{A}})\text{NiCl}_2^{27)}$  (1.0 g) unter Rühren zur Reaktion. Nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung gelb; es bildete sich grünes, unlösliches  $(\text{TP}\ddot{\text{A}})_2\text{CoCl}_2$ . Nach 1 Stde. wurde abgefrittet und das Benzol des Filtrates i. Vak. zum größten Teil abgezogen. Aus der konzentrierten Lösung schieden sich beim Stehenlassen gelbe Nadeln aus, die nach dem Abfritten mit wenig kaltem Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 1.2 g (76%), Zers.  $>140^\circ$ .

$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{NiP}_2$  (787.1) Ber. C 76.29 H 5.63 B 2.75 Ni 7.46

Gef. C 71.39<sup>25)</sup> H 5.61 B 2.46 Ni 7.25

<sup>26)</sup> E. W. Abel, J. chem. Soc. [London] 1959, 1501.

<sup>27)</sup> G. Booth und J. Chatt, J. chem. Soc. [London] 1965, 3238.

*Diphenylboro-triphenylphosphin-gold(I)*: 1.0 mMol **1** (1.2 g) und 2.0 mMol  $ClAuP(C_6H_5)_3$ <sup>28)</sup> (0.99 g) reagierten in 60 ccm Benzol bei Raumtemperatur 2 Tage unter Rühren miteinander. Danach ließen sich 0.4 g grünes  $(TP\ddot{A})_2CoCl_2$  (84%; gef. Cl 7.48, ber. Cl 7.66) abfritten. Das grünstichige Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, wobei ein grünlich-weißes Substanzgemisch anfiel, das in Aceton gelöst wurde. Man setzte nun so viel Wasser zu, bis sich ein feinverteilter, weißlicher Niederschlag abschied, der durch Zentrifugieren abgetrennt wurde. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wurde i. Vak. getrocknet. Das *Diphenylboro-triphenylphosphin-gold(I)* wurde bei 100° glasig.

$C_{30}H_{25}AuBP$  (624.3) Ber. C 57.72 H 4.04 Au 31.55 B 1.73

Gef. C 58.22 H 4.15 Au 30.0 B 1.34

<sup>28)</sup> A. Levi-Malvano, Atti Accad. naz. Lincei **17**, 847 (1908).

[157/67]