

Günter Schmid, Paul Powell und Heinrich Nöth

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

## Bis(dimethylglyoximato)-kobalt(III)-Verbindungen mit Co–B-Bindungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 2. November 1967)

Die Synthese des neuen Verbindungstyps  $X_2B-Co(DMG-BR_2)_2 \cdot D$  ( $X = C_6H_5, Cl, N(CH_3)_2$ ;  $R = C_6H_5, C_4H_9$ ;  $D = P(C_6H_5)_3, As(C_6H_5)_3, NC_5H_5$ ) aus Bis(dimethylglyoximato)-kobalt(III)-chlorid-Base-Addukten  $ClCo(DMGH)_2 \cdot D$  wird beschrieben. Die thermisch recht stabilen Verbindungen verfügen über eine reaktionsfähige Co–B-Bindung; die  $X_2B$ -Gruppe läßt sich anionisch in andere Metallkomplexe einführen, wobei die Verbindungen  $Cl_2B-Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3, Cl_2B-Fe(CO)_2\pi-C_5H_5$  und  $Cl_2B-Ni(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$  erhalten wurden.

In einem Boranderivat  $X_2BY$  kann der Substituent Y ein Liganden L tragendes Metallatom M sein. Damit kommt den einfachsten Koordinationsverbindungen mit Metall-Bor-Bindungen die Zusammensetzung  $X_2B-ML_n$  zu. Die Stabilität derartiger Systeme hängt von der Art der Substituenten X, von der Natur der Liganden L sowie von der Stellung des Metalls M im Periodensystem und seiner Oxydationsstufe ab. Bezüglich der Liganden ergibt sich in erster Näherung eine Stabilitätszunahme, wenn dessen  $\sigma$ -Donorwirkung groß, seine  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft hingegen nicht allzu ausgeprägt ist. Beispielsweise übertreffen Organophosphine das Trifluorphosphin in dieser Hinsicht, wobei sich zweizählige di-tertiäre Phosphine als die bislang besten Liganden zum Aufbau stabiler Metall-Bor-Koordinationsverbindungen erwiesen. Wir führen dies auf eine starke Negativierung des Metalls zurück, das über Rückbindungen negative Ladung an das dreibindige Boratom überträgt und so Elektroneutralität zu erreichen sucht. Unter diesem Gesichtspunkt sollten auch N-Basen als Liganden zum Aufbau von Systemen mit Metall-Bor-Bindungen dienen können. Als geeignetes N-haltiges Ligandensystem bieten sich die zweizähligen Glyoxime an. Über Ergebnisse mit Bis(dimethylglyoximato)-kobalt(III)-Verbindungen wird hier berichtet.

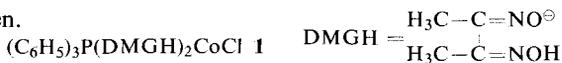
### Bis(O-diorganylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(III)-bor-Verbindungen

1907 beschrieb Tschugaeff<sup>2)</sup> die Darstellung von Bis(dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(III)-chlorid (I), in dem der Ligand  $(C_6H_5)_3P$  trans-ständig

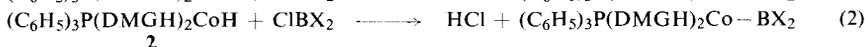
<sup>1)</sup> V. Mittel.: G. Schmid und H. Nöth, Chem. Ber. 100, 2899 (1967).

<sup>2)</sup> L. Tschugaeff, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3498 (1907).

zum Halogen angeordnet ist. Da die Base  $(C_6H_5)_3P$  gegen eine andere, wie  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NR_3$ ,  $AsR_3$  etc. ersetzbar ist, wäre es beim Austausch von Cl gegen den Rest  $X_2B$  möglich, den Einfluß verschiedener *trans*-ständiger Basen D auf die Co-BX<sub>2</sub>-Bindung zu studieren.

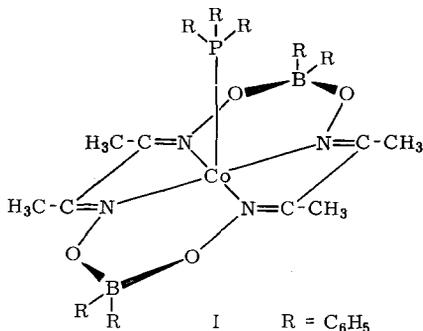


Der Weg zu den entsprechenden Kobalt-Bor-Verbindungen schien vorgezeichnet. Nach *Schrauzer* und *Kohnle*<sup>3)</sup> läßt sich **1** mit Kalium zu  $(C_6H_5)_3P(DMGH)_2CoK$  reduzieren, dessen Umsetzung mit geeigneten Borhalogeniden nach (1) zur Kobalt-Bor-Bindung führen sollte.



Eine weitere Möglichkeit bietet sich in der Umsetzung (2) an, die *Schrauzer* und *Kratel*<sup>4)</sup> bei Umsetzungen des aus **1** und  $NaBH_4$  erhaltenen Hydrids **2** mit Organometallhalogeniden erfolgreich zur Synthese von Verbindungen mit Co-Metall-Bindungen nutzten. Keine der beiden Methoden führte, auf Reaktionen mit Borhalogeniden übertragen, direkt zur Co-B-Bindung.

Behandelt man **1** in Tetrahydrofuran mit 2 Äquiv. Kalium und setzt das so entstandene  $(C_6H_5)_3P(DMGH)_2CoK$  im Molverhältnis 1:1 mit Diphenylborchlorid nach (1) um, so erhält man als Reaktionsprodukt Bis(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(II) (**3**) in rotbraunen Kristallen mit ca. 90% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Diphenylborchlorid. Statt der B-Co-Bindung werden also  $(C_6H_5)_2B$ -O-Bindungen aufgebaut, d. h. die  $(C_6H_5)_2B$ -Gruppe substituiert die Brückenwasserstoffatome der DMGH-Reste<sup>\*1</sup>.



Aufgrund des magnetischen Moments von  $2.60 \pm 0.05$  BM, der chemischen Verschiebung des <sup>11</sup>B-Kernresonanzsignals von +16 ppm, bezogen auf  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ , sowie des Fehlens der O-H...O-Valenzschwingung im IR-Spektrum ordnen wir

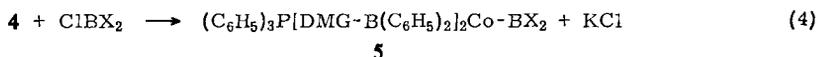
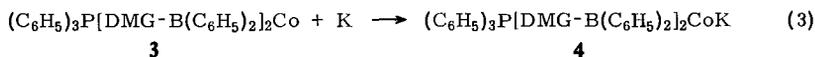
\*1) Die Einwirkung von Diphenylborchlorid auf **1** in Tetrahydrofuran ergibt nach mehrtägigem Rückflußkochen anstelle der erwarteten Verbindung  $(C_6H_5)_3P[DMG-B(C_6H_5)_2]_2CoCl$  neben hellblauem  $CoCl_2 \cdot 2 P(C_6H_5)_3$ , schwarzglänzendes, kristallines  $Co[DMG-B(C_6H_5)_2](DMGH)_2$  noch unbekannter Struktur.

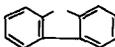
3) G. N. Schrauzer und J. Kohnle, Chem. Ber. **97**, 3056 (1964).

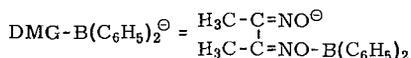
4) G. N. Schrauzer und G. Kratel, Angew. Chem. **77**, 130 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 146 (1965).

der Verbindung **3** die Struktur I zu. Im Gegensatz zu  $(C_6H_5)_3P(DMGH)_2Co$  dimerisiert **3** nicht über Co—Co-Bindungen, was Diamagnetismus für die Verbindung bedingen würde; wir führen dies auf die sterische Abschirmung der Co-Atome durch die  $(C_6H_5)_2B$ -Gruppen zurück, die eine Annäherung der Co-Atome auf den Co—Co-Bindungsabstand verhindern.

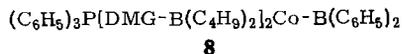
**3** reagiert in siedendem Tetrahydrofuran mit 1 Äquiv. Kalium nach (3) zu einer dunkelgrün-schwarzen Lösung des Kaliumsalzes **4**, das sich in grün-schwarzen, extrem luftempfindlichen Kristallen isolieren läßt. Die Umsetzung von **4** mit den Borhalogeniden Diphenylborchlorid, 9-Chlor-9-bora-fluoren, Bis(dimethylamino)-borchlorid und Borchlorid führt in Äther gemäß (4) in Ausbeuten von 60—90% zu den Verbindungen **5a—d** mit Kobalt-Bor-Bindung und Kobalt der Koordinationszahl 6.



	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5d</b>
X	$C_6H_5$	$X_2 =$ 	$N(CH_3)_2$	Cl



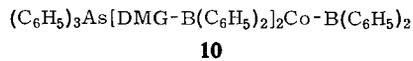
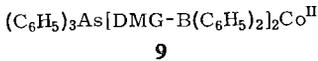
Die Verbindungen des Typs **5** lösen sich nur schlecht in den meisten organischen Lösungsmitteln. Eine erhöhte Löslichkeit ist vom Ersatz der Diphenylborgruppe mit Brückenfunktion gegen eine Dialkylborgruppe zu erwarten. In der Tat führt die Umsetzung von **1** mit Tributylbor in siedendem Tetrahydrofuran in Analogie zu der von *Schrauzer*<sup>5)</sup> entdeckten Reaktion zum Bis(*O*-dibutylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(III)-chlorid (**6**). Dieses reagiert mit K im Sinne von (3) zu einem in THF blaugrün löslichen Kaliumsalz **7**, das mit Diphenylborchlorid nach (4) in das dunkelbraune, luftempfindliche, in Benzol monomer lösliche Diphenylbor-bis(*O*-dibutylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(III) (**8**) übergeht.



Alle bisher beschriebenen Kobalt-Bor-Verbindungen enthalten Triphenylphosphin als Basenkomponente D. Versucht man zu analogen Kobalt-Bor-Verbindungen mit  $D = (C_6H_5)_3As$ , Pyridin oder anderen N-Basen zu gelangen, so stößt man auf Schwierigkeiten, die sich entweder in bescheidenen Ausbeuten oder dem völligen Versagen der aufgezeigten Reaktionsfolgen (3) und (4) äußern.

<sup>5)</sup> G. N. Schrauzer, Chem. Ber. **95**, 1438 (1962).

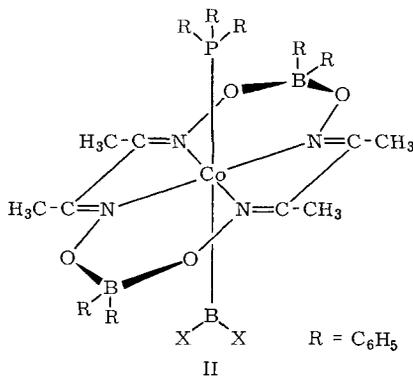
Ausgehend von  $(C_6H_5)_3As[DMGH]_2CoCl_2^{2)}$  erhält man nach Kaliumreduktion und  $(C_6H_5)_2BCl$ -Umsetzung **9** in nur 50proz. Ausbeute. Obgleich keine magnetischen Messungen vorliegen, nehmen wir für diese Verbindung eine I-analoge Struktur an. Die weitere Umsetzung von **9** mit Kalium und Diphenylborchlorid liefert nur 30% der erwarteten Menge **10**.



Unterwirft man andererseits  $C_5H_5N[DMGH]_2CoCl_2^{2)}$  derselben Behandlung, dann erhält man anstelle von  $C_5H_5N[DMG-B(C_6H_5)_2]_2Co$  Kristalle des braunen  $C_5H_5N-(DMGH)[DMG-B(C_6H_5)_2]CoCl$ . Weitere Reaktionsprodukte ließen sich nicht identifizieren, so daß derzeit keine fundierten Gründe für das abweichende Verhalten von  $C_5H_5N[DMGH]_2CoCl$  angegeben werden können.

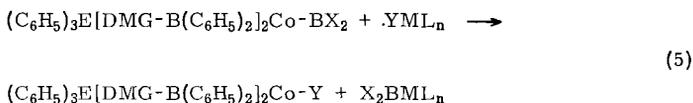
### Eigenschaften

Die neuen Verbindungen mit Co-B-Bindung sind rotbraun bis dunkelbraun und zeichnen sich durch gute Kristallisationsneigung aus. Ihre ungenügende Löslichkeit in den für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen geeigneten Lösungsmitteln vereitelt die Bestimmung ihrer Molmasse, wengleich wir annehmen, daß die diamagnetischen Verbindungen in Analogie zu **8** ebenfalls monomer sind. Deshalb gelang es auch nicht, von **5a-d** und **8** auswertbare  $^{11}B$ -Kernresonanzspektren zu erhalten, welche das Vorliegen von zwei magnetisch verschiedenen Boratomen aufzeigen sollten, um so den Einfluß *trans*-ständiger Basen D auf die  $X_2B$ -Gruppierung zu ermitteln. Die Infrarotspektren sind, soweit Gruppenfrequenzen in Frage kommen, mit der Struktur II verträglich. Diese Komplexe kann man formal als Kobalt(III)- (mit Bor der Oxydationsstufe +I) oder Kobalt(I)-Verbindungen (mit Bor der Oxydationsstufe +III) auffassen. Im Falle einer Polarisierung  $Co^+B^-$ , die wir aufgrund

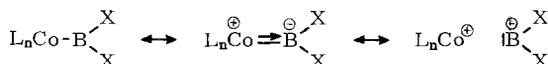


der Ergebnisse bei den Verbindungen  $(diphos)_2Co(BR_2)_2^{1)}$  sowie  $(diphos)_2CoX(BR_2)^{6)}$  annehmen, sollten sich die  $X_2B$ -Gruppierungen von **5** und **8** anionisch im Sinne von (5)

<sup>6)</sup> G. Schmid, W. Petz, W. Arloth und H. Nöth, *Angew. Chem.* **79**, 683 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 696 (1967).

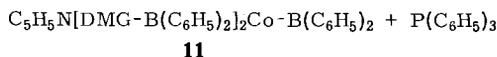
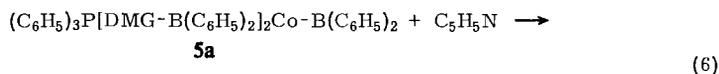


auf andere Komplexverbindungen übertragen lassen. Dies ist in der Tat der Fall und bestätigt somit die angenommene Polarität der Co—B-Bindung, so daß man die Substanzen als Co<sup>III</sup>-Verbindungen aufzufassen hat. Nach (5) erhält man aus **5d** und BrMn(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> das hellgelbe Cl<sub>2</sub>B—Mn(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>7)</sup>, mit ClFe(CO)<sub>2</sub>-π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> das beigefarbene Cl<sub>2</sub>B—Fe(CO)<sub>2</sub>π-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>8)</sup> und mit ClNi(NO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> das gelbe, luftempfindliche, kristalline Cl<sub>2</sub>B—Ni(NO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Gleichartig reagiert auch das 9-Bora-fluorenderivat **5b**, welches mit BrMn(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> das bereits bekannte orangegelbe (9-Bora-fluorenyl-(9))-triphenylphosphin-tetracarboxyl-mangan<sup>7)</sup> ergibt. In allen Fällen entsteht dabei als zweites, unlösliches Reaktionsprodukt (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P[DMG-B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CoCl bzw. das entsprechende Bromid. Gleichartiges Verhalten darf man auch von den Verbindungen **5a** und **8** erwarten, während **5c** u. U. von diesem abweicht, da die [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>B-Gruppe wegen der relativ starken B—N-Doppelbindungsanteile weniger Neigung zeigen dürfte, negative Ladung zu übernehmen, d. h. eine Metall-Bor-Rückbindung einzugehen. Die Metall-Bor-Bindung in den neuen Kobalt-Bor-Verbindungen kann aufgrund der obigen Eigenschaften



nach dem Resonanzbindungsformalismus beschrieben werden. Die durch die Liganden induzierte negative Überschubladung wird auf das Boratom übertragen, z. B. durch ein Molekülorbital, das durch Linearkombination des Bor-p<sub>z</sub>-Orbitals mit den d<sub>xz</sub>- oder d<sub>yz</sub>-Orbitalen des Co-Ions resultiert. Im Vergleich zu den oben genannten Bis(di-tert.-diphosphin)-kobalt-bor-Komplexen<sup>1)</sup> reagieren die Glyoximato-kobalt-bor-Verbindungen z. T. beträchtlich langsamer.

Diese elektronische Wechselwirkung zwischen dem Kobalt- und dem Boratom hat augenscheinlich eine Lockerung des *trans*-ständigen Triphenylphosphins zur Folge, da bei der stöchiometrischen Umsetzung von **5a** mit 1 Mol Pyridin dieser Ligand nach



(6) durch Pyridin ersetzt wird (**11**). Ein Pyridinüberschuß hingegen bewirkt in **5a** auch eine Lösung der Co—B-Bindung; als Reaktionsprodukt fällt C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N[DMG-B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Co an, während das Schicksal der ehemals Co-gebundenen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B-Gruppe noch ungeklärt ist.

<sup>7)</sup> H. Nöth und G. Schmid, Z. anorg. allg. Chem. **345**, 69 (1966).

<sup>8)</sup> H. Nöth und G. Schmid, Angew. Chem. **75**, 861 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 623 (1963).

Für die Unterstützung dieser Arbeit gilt unser Dank dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Der *Ethyl Corporation*, USA, danken wir für die Überlassung von Mangancarbonyl. Bei der Durchführung der Versuche halfen Fräulein S. Kosma und Fräulein H. Fischer, denen an dieser Stelle ebenfalls gedankt sei.

## Beschreibung der Versuche

Die Verbindungen  $D(\text{DMGH})_2\text{CoCl}$  ( $D = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) bereitet man nach *Tschugaeff*<sup>2)</sup> aus  $\text{CoCl}_2$ , Dimethylglyoxim und der Base D in Äthanol unter Oxydation mit Luft. Alle übrigen Versuche erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Atmosphäre von Reinststickstoff. Fehlende Schmp.-Angaben bedeuten, daß die betr. Verbindungen bis 300° nicht schmolzen.

*Bis(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(II) (3)*: In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Blasenähler zur Stickstoffüberleitung und Tropftrichter gibt man zu 5.9 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{DMGH})_2\text{CoCl}$  (**1**) (10.0 mMol) in ca. 150 ccm Tetrahydrofuran 0.78 g *Kaliummetall* (20 mg-Atom). Man erhitzt zum Sieden und rührt so lange, bis das gesamte Kalium verbraucht ist (etwa 2–3 Stdn.). Es bildet sich dabei eine dunkle Lösung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{DMGH})_2\text{CoK}$ , in die in der Siedehitze 1.75 ccm  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$  (10.0 mMol), in etwas Tetrahydrofuran gelöst, gegeben werden. In 20–24 Stdn. entsteht eine dunkelrotbraune Lösung und ein braunes, unlösliches Festprodukt. Nach dem Erkalten wird vom Niederschlag, welcher nicht näher untersucht wurde, abgefrittet und das Tetrahydrofuran der Lösung i. Vak. zum größten Teil entfernt. Stehenlassen der konzentrierten Lösung in der Kälte liefert rotbraune violettstichige, luftstabile Kristalle, die abgefrittet und i. Vak. getrocknet werden. Größere Ausbeuten, dafür aber weniger gut kristallisierte Produkte, erhält man, wenn man das Lösungsmittel des Filtrates vollständig entfernt, den hinterbleibenden, öligen Rückstand mit Pentan mehrmals auswäscht und anschließend i. Vak. trocknet. Die Ausbeuten des so gewonnenen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}[\text{DMG-B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Co}$ , Schmp. 225°, lagen im Durchschnitt bei ca. 90%.

$\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{B}_2\text{CoN}_4\text{O}_4\text{P}$  (879.4) Ber. C 68.29 H 5.39 B 2.46 Co 6.70 N 6.37  
Gef. C 67.95 H 5.74 B 2.10 Co 7.00 N 5.95

*Bis(dimethylglyoximato)-(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-kobalt(III)*: In 150 ccm Tetrahydrofuran werden 5.9 g  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{DMGH})_2\text{CoCl}$  (**1**) (10.0 mMol) mit 3.5 ccm  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$  (20.0 mMol) 1–2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Dabei bildet sich ein braunschwarzer, glänzender Niederschlag von  $\text{Co}(\text{DMGH})_2[\text{DMG-B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$  und eine blaue Lösung. Das Festprodukt wird abgefrittet (Ausb. nicht bestimmt), mehrmals mit Tetrahydrofuran gewaschen und i. Vak. getrocknet.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{BCoN}_6\text{O}_6$  (570.3) Ber. C 50.90 H 4.95 B 1.90 Co 10.41 N 14.74  
Gef. C 50.87 H 4.86 B 2.20 Co 10.50 N 14.64

Das blaue Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand von  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  aus Tetrahydrofuran umkristallisiert.

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{CoP}_2$  (654.4) Ber. C 66.10 H 4.60 Cl 10.82 Co 9.03  
Gef. C 65.45 H 4.78 Cl 10.90 Co 9.10

*Kalium-bis(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobaltat (4)*: 8.8 g (10.0 mMol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}[\text{DMG-B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Co}$  (**3**) werden in einem Zweihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler mit Stickstoffüberleitung 4 Stdn. in 150 ccm Tetrahydrofuran mit 10 mg-Atom *Kalium* (0.39 g) gekocht. Es bildet sich eine dunkelgrüne bis schwarze Lösung,

die nach dem Erkalten von etwas braunem, nicht identifiziertem Niederschlag unter sorgfältigstem Luftausschluß abzufritten ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. werden schwarzhgrüne Kristalle erhalten, Ausb. 8.3 g (91 %).

$C_{50}H_{47}B_2CoK_4N_4O_4P$  (918.5) Ber. Co 6.41 K 4.26 Gef. Co 6.10 K 4.35

*Diphenylboro-bis(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(III)* (**5a**): Zu 2.00 g ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>P[DMG-B( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CoK (**4**) (2.2 mMol) in 50 ccm Tetrahydrofuran fügt man unter Rühren bei Raumtemp. 2.2 mMol ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>BCl (0.39 ccm). Nach 1 Stde. ändert sich die dunkelbraune Farbe der Lösung nicht mehr. Nach dem Abfritten von KCl werden aus der braunen Lösung durch Einengen 2.1 g (92 %) des braunen ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>P[DMG-B( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-CoB( $C_6H_5$ )<sub>2</sub> vom Schmp. 198° erhalten, das durch erneutes Lösen in Tetrahydrofuran und Einengen der Lösung bis zur Kristallisation gereinigt wird.

$C_{62}H_{57}B_3CoN_4O_4P$  (1044.5) Ber. B 3.11 Co 5.64 N 5.37 Gef. B 2.82 Co 5.84 N 5.59

*[9-Bora-fluorenyl-(9)]-bis(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(III)* (**5b**): 3.0 g **4** (3.3 mMol) werden in 50 ccm Tetrahydrofuran bei Raumtemp. mit 0.57 ccm 9-Chlor-9-bora-fluoren einen halben Tag gerührt. Die rotbraune Lösung trennt man mittels einer G4-Fritte vom Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Es hinterbleibt dunkelrotbraunes, kristallines ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>P[DMG-B( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CoBC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>, Schmp. 138°, das durch erneutes Lösen bis zur einsetzenden Kristallisation, evtl. durch Zugabe von etwas Petroläther gereinigt wird. Ausb. 2.6 g (75 %).

$C_{62}H_{55}B_3CoN_4O_4P$  (1042.5) Ber. B 3.11 Co 5.65 N 5.38 Gef. B 3.60 Co 5.84 N 5.79

*(Bis-dimethylamino-boro)-bis(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(III)* (**5c**): Wie oben bringt man 1.20 g **4** (1.3 mMol) in 30 ccm Äther mit 0.22 ccm [( $CH_3$ )<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>BCl (1.3 mMol) zur Reaktion. Nach 6 Stdn. Rühren bei Raumtemp. verjagt man den Äther aus der dunkelbraunen Lösung i. Vak. und extrahiert den Rückstand mit Tetrahydrofuran. Die Lösung wird abgefritten und das Lösungsmittel zum größten Teil entfernt. Durch Zusatz von Pentan fallen dunkelbraune Kristalle von ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>P[DMG-B( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-CoB[N( $CH_3$ )<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Schmp. 148°, aus, die mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 0.80 g (63.5 %).

$C_{54}H_{59}B_3CoN_6O_4P$  (946.0) Ber. B 3.32 Co 6.02 N 8.59 Gef. B 3.03 Co 6.50 N 8.25

*Dichlorboro-bis(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(III)* (**5d**): Zu einer Suspension von 3.8 g **4** (4.2 mMol) in 100 ccm Äther fügt man unter Rühren 6.55 ccm einer 0.63 m BCl<sub>3</sub>-Lösung in Äther, gibt nach 24 Stdn. 100 ccm Tetrahydrofuran hinzu und entfernt den Äther i. Vak. Es resultiert eine rotbraune Lösung, aus der nach dem Abfritten von KCl durch Einengen 3.5 g braune Kriställchen von ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>P[DMG-B( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CoBCl<sub>2</sub>, Schmp. 233–237° (86.5 %), erhalten werden.

$C_{50}H_{47}B_3Cl_2CoN_4O_4P$  (961.2) Ber. B 3.38 Cl 7.37 Co 6.13 N 5.83  
Gef. B 3.16 Cl 7.00 Co 6.11 N 5.82

*Bis(O-dibutylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(III)-chlorid* (**6**): 5.9 g (10.0 mMol) ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>P[DMGH]<sub>2</sub>CoCl (**1**) werden in 100 ccm Tetrahydrofuran mit 20 mMol ( $C_4H_9$ )<sub>3</sub>B (4.0 ccm) versetzt. Dann wird unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach 24 Stdn. hat sich der gesamte Niederschlag unter Bildung einer dunkelrotbraunen Lösung umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird von wenig Unlöslichem abgefritten und das Filtrat i. Vak. eingengt. Die Kristallisation in der Kälte erbringt 7.6 g (90 %) dunkelbraunes ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>P[DMG-B( $C_4H_9$ )<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CoCl vom Schmp. 250–253°.

$C_{42}H_{63}B_2ClCoN_4O_4P$  (834.9) Ber. B 2.59 Cl 4.25 Co 7.06 Gef. B 2.15 Cl 4.48 Co 7.55

*Diphenylboro-bis(O-dibutylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylphosphin-kobalt(III)* (8): In siedendem Tetrahydrofuran setzt man 6.6 g  $(C_6H_5)_3P[DMG-B(C_4H_9)_2]_2CoCl$  (6) (7.9 mMol) mit 0.62 g *Kalium* (15.8 mg-Atom) in 2 Stdn. um. Nach dem Abfröten von KCl fügt man der dunkelgrün-schwarzen Lösung 7.9 mMol  $(C_6H_5)_2BCl$  (1.37 ccm) zu und rührt bei Raumtemp. einen halben Tag. Die dunkelbraune Lösung wird vom Niederschlag getrennt und i. Vak. eingengt. Aus der konzentrierten Lösung fielen keine Kristalle an. Deshalb wurde das gesamte Lösungsmittel entfernt und der ölige Rückstand i. Hochvak. getrocknet. Die gute Löslichkeit des entstandenen braunschwarzen Festproduktes vereitelte ein Umkristallisieren. Zur Reinigung wurde aus Tetrahydrofuran mit Pentan gefällt. Ausb. 6.5 g (85%)  $(C_6H_5)_3P[DMG-B(C_4H_9)_2]_2CoB(C_6H_5)_2$ .

$C_{54}H_{73}B_3CoN_4O_4P$  (964.6) Ber. B 3.36 Co 6.11 N 5.81 Gef. B 3.41 Co 6.17 N 6.33

*Bis(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylarsin-kobalt(II)* (9): Man versetzt 6.3 g  $(C_6H_5)_3As[DMGH]_2CoCl^{(2)}$  (10.0 mMol) in 100 ccm Tetrahydrofuran mit 0.80 g *Kalium* (20 mg-Atom) und kocht 12 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend fügt man 3.5 g  $(C_6H_5)_2BCl$  (20.0 mMol) hinzu und erhitzt weitere 8 Stdn. zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird die rotbraune Lösung abgerittet und das Lösungsmittel i. Vak. weitgehend abgezogen. Bei Zusatz von Pentan fallen 4.6 g (50%) rotbraune Kristalle von  $(C_6H_5)_3As[DMG-B(C_6H_5)_2]_2Co$  vom Schmp. 192–195° an, die abgerittet, mit Pentan gewaschen und getrocknet werden.

$C_{50}H_{47}AsB_2CoN_4O_4$  (923.4) Ber. B 2.34 Co 6.38 N 6.07 Gef. B 2.03 Co 6.34 N 5.99

*Diphenylboro-bis(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-triphenylarsin-kobalt(III)* (10): Aus 1.90 g  $(C_6H_5)_3As[DMG-B(C_6H_5)_2]_2Co$  (9) (2.05 mMol) und 0.1 g *Kalium* (2.5 mg-Atom) in Tetrahydrofuran werden nach 6stdg. Kochen unter Rühren und Abfröten der Lösung grünschwarze Kristalle des *K-Salzes* durch Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhalten. 1.65 g davon löst man in 100 ccm Tetrahydrofuran und tropft unter Rühren 0.37 ccm  $(C_6H_5)_2BCl$  in 50 ccm Tetrahydrofuran zu. Es bildet sich eine rotbraune Lösung, die nach 6 Stdn. vom Niederschlag unter Luftausschluß abgetrennt und i. Vak. konzentriert wird. Zugabe von Petroläther fällt 1.85 g rotbraune Kristalle, die nach Waschen mit Äther und Pentan i. Vak. getrocknet werden. Zur weiteren Reinigung extrahiert man mit Tetrahydrofuran, wobei 0.2 g Rückstand verbleiben. Nach Zugabe von Äther kristallisieren aus dem Filtrat 0.65 g dunkle Kristalle, deren Zusammensetzung nicht eindeutig aufgeklärt werden konnte. Nach Befreien des Filtrats vom Lösungsmittel werden die zurückbleibenden braunen Kristalle von  $(C_6H_5)_3As[DMG-B(C_6H_5)_2]_2CoB(C_6H_5)_2$  i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.71 g (30%).

$C_{62}H_{57}AsB_3CoN_4O_4$  (1088.5) Ber. B 2.98 Co 5.42 N 5.15 Gef. B 2.74 Co 5.44 N 4.67

*(O-Diphenylboryl-dimethylglyoximato)-(dimethylglyoximato)-pyridin-kobalt(III)-chlorid*: 4.0 g  $C_5H_5N[DMGH]_2CoCl^{(2)}$  (10.0 mMol) werden mit 20 mg-Atom *Kalium* (0.78 g) in Tetrahydrofuran 12 Stdn. unter Rückfluß umgesetzt. Nach dem Erkalten entfernt man unverbrauchtes Kalium und versetzt mit 1.75 ccm  $(C_6H_5)_2BCl$  (10.0 mMol). Anschließend wird weitere 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfröten von KCl konzentriert man i. Vak. Dabei fällt braunes  $C_5H_5N[DMGH][DMG-B(C_6H_5)_2]_2CoCl$  an, das sich aus Tetrahydrofuran umkristallisieren läßt. Ausb. 4.0 g (70%).

$C_{25}H_{28}BClCoN_5O_4$  (567.7) Ber. C 52.89 H 4.97 B 1.91 Cl 6.25 Co 10.38 N 12.34  
Gef. C 52.72 H 5.46 B 1.95 Cl 6.10 Co 10.15 N 14.01

*Dichlorboro-triphenylphosphin-tetracarbonyl-mangan(I)*: 0.47 g  $(C_6H_5)_3P[DMG-B(C_6H_5)_2]_2CoBCl_2$  (5 d) (0.49 mMol) und 0.25 g *BrMn(CO)\_4P(C\_6H\_5)\_3* (9) (0.49 mMol) werden in 100 ccm

9) W. Hieber, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 125 (1962).

Äther zwei Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach dieser Zeit hat sich neben einem rotbraunen Niederschlag von  $BrCo[DMG-B(C_6H_5)_2]_2P(C_6H_5)_3$  eine gelbbraune Lösung gebildet. Der Niederschlag wird abgefrittet, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet, Schmp. 211°.

$C_{50}H_{47}B_2BrCoN_4O_4P$  (959.3) Ber. Br 8.33 Gef. Br 8.95

Dem Filtrat wird das Lösungsmittel entzogen und der bräunliche Rückstand in wenigen ccm Tetrahydrofuran aufgenommen. Nach Versetzen bis zur Trübung mit n-Pentan kristallisiert in der Kälte gelbes  $Cl_2B-Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3$  aus, das durch Schmp. (110°) und IR-Spektrenvergleich mit der früher synthetisierten Verbindung<sup>7)</sup> identifiziert wurde. Ausb. 70%.

*Dichlorboro- $\pi$ -cyclopentadienyl-dicarbonyl-eisen(II)*: Ein Gemisch von 0.72 g  $ClFe(\pi-C_5H_5)(CO)_2$ <sup>10)</sup> (3.5 mMol) mit 3.4 mMol **5d** (3.3 g) in 50 ccm Äther wird bei Raumtemp. 2 Stdn. gerührt. Danach frittet man das braune  $(C_6H_5)_3P[DMG-B(C_6H_5)_2]_2CoCl$  ab, wäscht mehrmals mit Äther und trocknet i. Vak., Ausb. 2.7 g (90%).

$C_{50}H_{47}B_2ClCoN_4O_4P$  (914.9) Ber. B 2.37 Cl 3.88 Co 6.44 Gef. B 2.28 Cl 4.25 Co 6.13

Aus dem braunen Filtrat verjagt man i. Vak. den größten Teil des Lösungsmittels und fällt mit Petroläther bräunliches  $Cl_2B-Fe(\pi-C_5H_5)(CO)_2$  aus, Ausb. 0.77 g (90 %).

$C_7H_5BCl_2FeO_2$  (258.7) Ber. Cl 27.42 Fe 21.59 Gef. Cl 26.90 Fe 20.95

Das IR-Spektrum stimmte mit dem eines aus  $BCl_3$  und  $NaFe(\pi-C_5H_5)(CO)_2$  gewonnenen Produktes überein.

*Dichlorboro-bis(triphenylphosphin)-nitrosyl-nickel(I)*: 1.7 g **5d** (1.75 mMol) und 1.13 g  $ClNi(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$ <sup>11)</sup> (1.75 mMol) werden mit 80 ccm Äther versetzt und bei Raumtemp. 2 Tage gerührt. Danach isoliert man durch Abfritten 1.5 g  $(C_6H_5)_3P[DMG-B(C_6H_5)_2]_2CoCl$  (ber. 1.6 g).

$C_{50}H_{47}B_2ClCoN_4O_4P$  (914.9) Ber. Cl 3.88 Gef. Cl 4.01

Einengen des Filtrates und Stehenlassen in der Kälte liefert hellgelbe Kristalle von  $Cl_2B-Ni(NO)[P(C_6H_5)_3]_2$ , Schmp. 140°, die durch Lösen in Tetrahydrofuran und Versetzen mit n-Pentan gereinigt werden konnten. Ausb. 0.8 g (67%).

$C_{36}H_{30}BCl_2NNiOP_2$  (695.0) Ber. B 1.51 Cl 10.02 Ni 8.44 Gef. B 1.82 Cl 11.80 Ni 7.84

*[9-Bora-fluorenyl-(9)]-triphenylphosphin-tetracarbonyl-mangan(I)*: 1.65 g  $(C_6H_5)_3P[DMG-B(C_6H_5)_2]_2CoBCl_2H_8$  (**5b**) (1.58 mMol) werden mit 50 ccm Äther versetzt. Zur dunkelbraunen Suspension fügt man 0.8 g  $BrMn(CO)_4P(C_6H_5)_3$  (1.6 mMol) und rührt 20 Stdn. Danach wird der hellbraune Niederschlag von 1.4 g  $BrCo[DMG-B(C_6H_5)_2]_2P(C_6H_5)_3$  (ber. 1.54 g) abgetrennt.

$C_{50}H_{47}B_2BrCoN_4O_4P$  (959.3) Ber. Br 8.33 Gef. Br 8.47

Aus der braunen Lösung wird durch Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. ein braunes Öl isoliert, aus dem nach wiederholtem Umfällen aus Äther/Pentan gelbes  $C_{12}H_8B-Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3$  vom Schmp. 140° gewonnen wird. Der Schmp. sowie ein Vergleich der spektroskopischen Daten charakterisierten die Verbindung<sup>7)</sup>. Die Ausbeute wurde nicht ermittelt.

*Diphenylboro-bis(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-pyridin-kobalt(III) (11)*: 4.13 g (4.0 mMol)  $(C_6H_5)_3P[DMG-B(C_6H_5)_2]_2CoB(C_6H_5)_2$  (**5a**) werden zusammen mit 4.0 mMol Pyridin (0.32 ccm) in Tetrahydrofuran 1 Tag gerührt. Dann entfernt man das gesamte Lösungsmittel und extrahiert den Rückstand mit Pentan. Aus dem Extrakt werden 0.8 g  $(C_6H_5)_3P$

<sup>10)</sup> B. F. Hallam und P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3030.

<sup>11)</sup> R. D. Feltham, Inorg. Chemistry **3**, 116 (1964).

isoliert, Schmp. 75 -- 78° (Lit. : 80°). Der Rückstand von  $C_5H_5N/DMG-B(C_6H_5)_2]_2CoB(C_6H_5)_2$  wird noch zweimal mit wenig Benzol gewaschen und dann getrocknet.

$C_{49}H_{47}B_3CoN_5O_4$  (861.4) Ber. B 3.76 Co 6.84 N 8.12 Gef. B 2.99 Co 6.83 N 8.10

*Bis(O-diphenylboryl-dimethylglyoximato)-pyridin-kobalt(II)*: 1.35 g **5a** werden in Benzol mit 1 ccm *Pyridin* (Überschuß) versetzt. Nach 1 Stde. hat sich ein rotbrauner Niederschlag gebildet, der abgefrittet, mit Pentan gewaschen und getrocknet wird. Das Filtrat liefert nach Abziehen des Lösungsmittels ein dunkelbraunes, borhaltiges Öl, dessen Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde. Der rotbraune Niederschlag ist nicht luftempfindlich und enthält keine Bor-Kobalt-Bindung.

$C_{37}H_{37}B_2CoN_5O_4$  (696.3) Ber. B 3.11 Co 8.46 N 10.06 Gef. B 2.86 Co 7.70 N 10.30

[482/67]

---