

Günter Schmid

Metall-Bor-Verbindungen, VII¹⁾

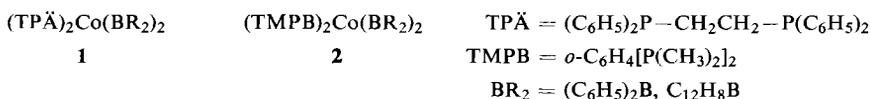
Die X₂B-Gruppe als Pseudocarbon-Ligand in Phosphin-Kobalt-Komplexen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 18. Juli 1968)

Aus (TPÄ)₂CoH (TPÄ = (C₆H₅)₂P—CH₂CH₂—P(C₆H₅)₂) (**3**) und Borhalogeniden X₂BY (X₂B = Br₂B, J₂B, C₆H₅(Cl)B, Y = Cl, Br, J) bilden sich unter Wasserstoffentwicklung (TPÄ)₂CoY₂ und *trans*-(TPÄ)₂Co(BX₂)₂. Die X₂B-Gruppe ist als präformiertes Anion für Ligandenaustauschreaktionen geeignet, wie die Synthese von Verbindungen mit B—Cu, B—Ag und B—Rh-Bindung zeigt.

Mit der Synthese von Verbindungen des Typs **1** und **2**^{2,3)} wurde eine Substanzklasse erstmals zugänglich, welche die anionische Übertragung der Bor-Gruppe gestattet und mit deren Hilfe eine Reihe von Verbindungen mit neuen Bor-Metall-Bindungen



darstellbar ist. Die starke negative Aufladung des Metallatoms durch die Phosphingruppen in **1** und **2** bewirkt eine partielle Übernahme negativer Ladung durch die R₂B-Gruppe, was nach den bisherigen Erfahrungen die Voraussetzung für eine mögliche Ligandenaustauschreaktion in dieser Verbindungsklasse ist. Eine wesentliche Erweiterung erfuhr dieser Reaktionstyp, als es gelang, weitere Verbindungen (TPÄ)₂Co(BX₂)₂ darzustellen.

Bis(halogenboro)-bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-kobalt(II)-Komplexe

In Anlehnung an die Darstellung der Diarylboro-phosphin-kobalt-Komplexe aus (TPÄ)₂CoH und ClBR₂³⁾ wurde das Verhalten von Di- und Trihalogenboranen gegenüber Bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-kobalthydrid, (TPÄ)₂CoH (**3**)⁴⁾, untersucht. Läßt man C₆H₅BCl₂, BBr₃ und BJ₃ in siedendem Benzol auf **3** einwirken, so

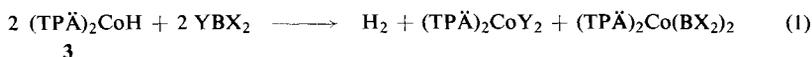
¹⁾ VI. Mittel.: G. Schmid, P. Powell und H. Nöth, Chem. Ber. **101**, 1205 (1968).

²⁾ G. Schmid und H. Nöth, Z. Naturforsch. **20b**, 1008 (1965).

³⁾ G. Schmid und H. Nöth, Chem. Ber. **100**, 2899 (1967).

⁴⁾ F. Zingales, F. Canzani und A. Chiesa, Inorg. Chem. **2**, 1303 (1963).

entstehen gemäß (1) neben Wasserstoff und den TPÄ-Kobaltdihalogeniden die Bor-Kobalt-Verbindungen 4–6 in sehr guten Ausbeuten. Die braunen Kristalle sind extrem luftempfindlich und zersetzen sich langsam unter Grünfärbung.



	BX ₂
4	B(Cl)C ₆ H ₅
5	BBr ₂
6	BJ ₂

Wegen der großen Flüchtigkeit von BCl₃ konnte dieses unter analogen Reaktionsbedingungen nicht zur Reaktion nach (1) eingesetzt werden. Hingegen führten Umsetzungen mit ätherischen BCl₃-Lösungen stets zu unlöslichem, grünem (TPÄ)₂CoBCl₄, Schmp. 150–160°, das wahrscheinlich ein Tetrachloroborat ist.

Eigenschaften

Einige der physikalischen Eigenschaften der Bis(halogenboro)-bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-kobalt(II)-Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften einiger Bis(halogenboro)-phosphin-kobalt(II)-Komplexe

Verbindung	Farbe	Schmp.	δ ^{11B a)}
4 (TPÄ) ₂ Co[B(Cl)C ₆ H ₅] ₂	braun	100–110° (Zers.)	+10
5 (TPÄ) ₂ Co(BBr ₂) ₂	braun	97–102° (Zers.)	+23
6 (TPÄ) ₂ Co(BJ ₂) ₂	braun	85° (Zers.)	—

a) Chem. Verschiebung in ppm, bezogen auf BF₃·O(C₂H₅)₂ als externen Standard.

Wie die Diarylbor-Analoga³⁾ lösen sie sich gut in Benzol und Äther. Molekulargewichtsbestimmungen an 5 und 6 beweisen deren monomeren Charakter in Benzol. Obgleich keine magnetochemischen Daten vorliegen, ist für sie eine tetragonal-bipyramidale Struktur sehr wahrscheinlich, in Analogie zu *trans*-(TPÄ)₂Co[B(C₆H₅)₂]₂ mit low spin-d⁷-Elektronenkonfiguration.

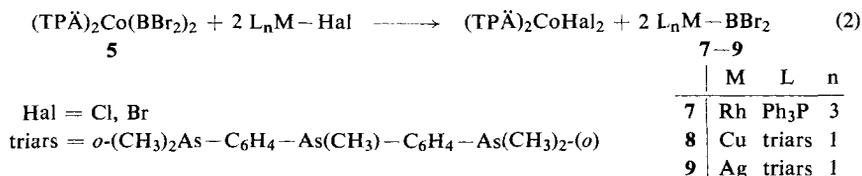
Die ¹¹B-Kernresonanzspektren zeigen eine chemische Verschiebung von +10 ppm für 4 und +23 ppm für 5. Diese für dreibindiges Bor ungewöhnlich hohe positive Verschiebung entspricht der von 2 und legt eine beträchtliche Übernahme negativer Ladung des Metallatoms durch die X₂B-Gruppen nahe. Es werden deshalb auch hier präformierte X₂B-Anionen im Komplex angenommen, die man als komplexstabilisierte Pseudocarbene auffassen kann³⁾. Die für 1 und 2 erläuterte Mesomerie gilt prinzipiell auch hier, so daß zwischen den früher beschriebenen Diarylboro-phosphin-kobalt-Verbindungen und den Halogenboro-phosphin-kobalt-Verbindungen in dieser Hinsicht lediglich graduelle Unterschiede bestehen.

Ligandenaustauschreaktionen nach Gleichung (2) wurden unter Verwendung des besonders gut zugänglichen 5 untersucht.

³⁾ A. S. Kasenally, R. S. Nyholm und M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] 1965, 5343.

⁶⁾ J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1966, 1711.

Dessen Umsetzung mit (triars)CuBr⁵, (triars)AgBr⁵ und [(C₆H₅)₃P]₃RhCl⁶ in Benzol führte in guten Ausbeuten zu den Verbindungen 7–9. Es sind dies die ersten Verbindungen mit kovalenten Bor-Kupfer-, Bor-Silber- und Bor-Rhodium-Bindungen. Die intensiv gelben bzw. braunen kristallinen Verbindungen sind luftempfindlich und in Benzol monomer löslich. Einige ihrer Eigenschaften finden sich in Tab. 2.



Tab. 2. Physikalische Eigenschaften der dargestellten Cu-, Ag- und Rh-Bor-Komplexe 7–9

Verbindung	Farbe	Schmp.	δ ¹¹ B ^{a)}	J (Hz)
7 [(C ₆ H ₅) ₃ P] ₃ Rh–BBr ₂	braun	70–80°	+ 6.5	
8 (triars)Cu–BBr ₂	gelb	80° (Zers.)	+15.8	J _{Cu-B} 67
9 (triars)Ag–BBr ₂	gelb	70° (Zers.)	+14.2	J _{Ag-B} 101

^{a)} Chem. Verschiebung in ppm, bezogen auf BF₃·O(C₂H₅)₂ als extern. Standard.

Im ¹¹B-Kernresonanzspektrum liegen die Signale wieder bei höherem Feld als für BF₃·O(C₂H₅)₂, so daß eine Bindungspolarität im Sinne von L_nM[⊕]–B[⊖]X₂ anzunehmen ist. Darüber hinaus konnten erstmals Metall-Bor-Kopplungen beobachtet werden.

Der Kernspin ¹/₂ des Silbers bewirkt bei 9 eine Aufspaltung des Borresonanzsignals in ein Dublett mit der Kopplungskonstante J_{Ag-B} 101 Hz, während bei 8 der Kernspin ³/₂ des Kupfers die Aufspaltung des ¹¹B-Signals zu einem Quartett mit J_{Cu-B} 67 Hz verursacht. Diese Kopplungen beweisen das Vorliegen von kovalenten Metall-Bor-Bindungen. Bei 7 wurde keine Dublettaufspaltung beobachtet, doch ist hier das ¹¹B-Kernresonanzsignal sehr breit, so daß eine mögliche Aufspaltung verdeckt sein könnte.

Naturgemäß legen diese Ergebnisse mögliche Austauschreaktionen der BBr₂-Gruppen auch in diesen Verbindungen nahe, was in weiteren Untersuchungen geklärt werden soll.

Für die großzügige Förderung dieser Arbeit bin ich dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. H. Nöth, zu Dank verpflichtet. Herrn P. Geßner sei für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche gedankt.

Die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, die *Farbwerke Hoechst AG* sowie die *Hans-Heinrich-Hütte* unterstützten die Arbeit durch Chemikalienspenden.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche führten wir in wasserfreien Lösungsmitteln und in N_2 -Atmosphäre aus. Den Borgehalt bestimmte man nach dem H_2SO_4/H_2O_2 -Aufschluß durch Titration der gebildeten Borsäure als Mannitoborsäure. Die Halogenid-Analysen erfolgten nach Aufschluß mit Na_2O_2 durch Titration der schwefelsauren Lösungen mittels eines Potentiographen der Firma Hillerkus, während der Kobaltgehalt gravimetrisch als $K_3[Co(NO_2)_6]$ ermittelt wurde. Kupfer bestimmte man jodometrisch, Silber komplexometrisch nach I. c.⁷⁾ Die ^{11}B -Kernresonanzspektren wurden mit einem HA-100-Kernresonanzspektrometer der Firma Varian, Palo Alto, aufgenommen.

Molekulargewichte ermittelte man kryoskopisch in Benzol.

Käufliches Bortribromid (Elektroschmelzwerke, Kempten) wurde ohne weitere Behandlung eingesetzt. Bortrijodid erhielt man aus $LiBH_4$ mit Jod⁸⁾, Phenylbordichlorid aus $Sn(C_6H_5)_4$ und BCl_3 ⁹⁾. $(TP\ddot{A})_2CoH$ wurde durch Reduktion von $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$ mittels $LiAlH_4$ dargestellt⁴⁾. Bis(*o*-dimethylarsino-phenyl)-methylarsin (triars) bildet sich aus Methylchlorarsin und [*o*-Lithium-phenyl]-dimethylarsin¹⁰⁾, dessen Umsetzung mit $CuBr$ und $AgBr$ liefert die Komplexe (triars) $CuBr$ und (triars) $AgBr$ ⁵⁾. $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ ist aus $(C_6H_5)_3P$ und $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ erhältlich⁶⁾.

Bis(chlor-phenyl-boro)-bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-kobalt(II) (4): 1.25 g $(TP\ddot{A})_2CoH$ (3) (1.45 mMol) werden unter Rühren in 50 ccm Benzol mit 0.23 g $C_6H_5BCl_2$ (1.45 mMol) versetzt und 3–4 Std. bei 60–70° gehalten. Der gebildete grüne Niederschlag von $(TP\ddot{A})_2CoCl_2$ wird nach Erkalten von der braunen Lösung mittels einer G4-Fritte abgesaugt und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, wobei das äußerst luftempfindliche $(TP\ddot{A})_2Co(B(Cl)C_6H_5)_2$ (4) in praktisch quantitat. Ausb. in Form brauner Kristalle anfällt, die bei 100–110° (Zers.) unter Grünfärbung schmelzen.

$C_{64}H_{58}B_2Cl_2CoP_4$ (1102.6) Ber. B 1.96 Cl 6.43 Co 5.35 Gef. B 1.8 Cl 6.85 Co 5.12

Bis(dibromboro)-bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-kobalt(II) (5): Zu einer Aufschlammung von 1.90 g $(TP\ddot{A})_2CoH$ (3) (2.20 mMol) in 50–60 ccm Benzol gibt man durch einen Tropftrichter unter Rühren eine Lösung von 0.55 g BBr_3 (2.20 mMol) in 10 ccm Benzol. Nach mehrstdg. Rückflußkochen ist die Bildung des grünen $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$ beendet. Man trennt die erhaltene braune Lösung ab, engt sie i. Vak. bis auf wenige ccm ein und fällt 1.1 g (85%) 5 vom Schmp. 97–102° (Zers.) mittels Pentan aus. Für Präparate, die der Weiterverarbeitung dienen, genügt es, das Lösungsmittel vollständig zu entfernen oder direkt die erhaltenen benzolischen Lösungen zu verwenden.

$C_{52}H_{48}B_2Br_4CoP_4$ (1197.1) Ber. B 1.88 Br 26.38 Co 4.92

Gef. B 1.4 Br 25.70 Co 4.78 Mol.-Gew. 1230

Bis(dijodboro)-bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-kobalt(II) (6): Wie vorstehend aus 2.30 g $(TP\ddot{A})_2CoH$ (3) (2.69 mMol) und 1.06 g BJ_3 (2.69 mMol) in siedendem Benzol. Ausb. 1.7 g (90%) 6 vom Schmp. 85°.

$C_{52}H_{48}B_2CoJ_4P_4$ (1385.1) Ber. B 1.56 Co 4.26 J 36.05

Gef. B 1.3 Co 4.37 J 35.80 Mol.-Gew. 1390

⁷⁾ E. Merck AG, Darmstadt: „Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex“; 3. Aufl., S. 48.

⁸⁾ Th. Renner, Angew. Chem. **69**, 478 (1957).

⁹⁾ K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4424 (1960).

¹⁰⁾ R. G. Cunninghame, R. S. Nyholm und M. L. Tobe, J. chem. Soc. [London] **1964**, 5800.

Bis[äthylen-bis(diphenylphosphin)]-kobalt-tetrachloroborat: Zu 1.80 g $(TP\ddot{A})_2CoH$ (3) (2.11 mMol), in 60 ccm Äther aufgeschlämmt, tropft man unter Rühren 10 ccm einer 0.21 *m* äther. BCl_3 -Lösung. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. hat sich neben einer gelblichen Lösung ein grüner Niederschlag gebildet, der abgefrittet und nach mehrmaligem Waschen mit Äther i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 1.8 g (84%, bezogen auf $(TP\ddot{A})_2CoH$) $(TP\ddot{A})_2CoBCl_4$, Schmp. 150–160°.

$C_{52}H_{48}Co]BCl_4$ (1010.5) Ber. B 1.07 Cl 14.04 Co 5.83 Gef. B 1.2 Cl 14.70 Co 5.50

Dibromboro-tris(triphenylphosphin)-rhodium(I) (7): Eine Lösung von 1.20 g **5** (1.0 mMol) in 50 ccm Benzol wird mit 1.85 g [$(C_6H_5)_3P$] $_3RhCl$ (2.0 mMol) etwa 5 Stdn. unter Rückfluß umgesetzt. Nach dieser Zeit ist die Bildung von $(TP\ddot{A})_2CoCl_2$ beendet. Die erhaltene braune Lösung wird mit einer G4-Fritte vom Niederschlag getrennt und bis zur beginnenden Kristallisation i. Vak. eingengt. Zugabe von einigen ccm Petroläther beschleunigt die Kristallisation. Durch Umlösen aus Benzol/Petroläther erhält man 1.75 g **7** (83%) vom Schmp. 70–80°.

$C_{54}H_{45}BBR_2P_3Rh$ (1060.5) Ber. B 1.02 Br 15.07
Gef. B 1.0 Br 15.30 Mol.-Gew. 1085

Dibromboro-[bis(o-dimethylarsino-phenyl)-methylarsin]-kupfer(I) (8): 0.78 g (*triars*) $CuBr$ (1.30 mMol) werden mit 0.78 g (0.65 mMol) **5** in 60 ccm Benzol unter Rühren etwa 1 Stde. auf 60–70° erwärmt, wobei neben grünem, unlöslichem $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$ eine gelbe Lösung anfällt. Nach dem Erkalten wird abgefrittet und das gelbe Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der kristalline Rückstand gibt aus Benzol/Petroläther 0.7 g gelbes **8** (78%), das bei 80° unter Grünfärbung schmilzt.

$C_{17}H_{23}As_3BBR_2Cu$ (686.3) Ber. B 1.58 Br 23.29 Cu 9.26
Gef. B 1.3 Br 24.05 Cu 9.68 Mol.-Gew. 710

Dibromboro-[bis(o-dimethylarsino-phenyl)-methylarsin]-silber(I) (9): Wie vorstehend aus 0.99 g (*triars*) $AgBr$ (1.55 mMol) und 0.94 g $(TP\ddot{A})_2Co(BBr_2)_2$ (0.78 mMol) in heißem Benzol. Ausb. 0.9 g (79%). **9** schmilzt unter Braunfärbung oberhalb 70°.

$C_{17}H_{23}AgAs_3BBR_2$ (730.6) Ber. Ag 14.77 B 1.48 Br 21.88
Gef. Ag 14.55 B 1.1 Br 22.40 Mol.-Gew. 720

[305/68]