

Derivate des Borabenzols, VIII¹⁾

Ein neuer Weg zu Alkalimetallborinaten. Synthesen von Ruthenium-, Osmium-, Rhodium- und Platin-Verbindungen mit Borinat-Liganden

Gerhard E. Herberich*, Hans J. Becker, Klaus Carsten,
Cordula Engelke und Wolfgang Koch

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen* und
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

Eingegangen am 10. November 1975

Der Abbau von Bis(borinato)kobalt-Komplexen $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) mit Alkalimetallcyaniden MCN ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) liefert Alkalimetallborinate $\text{M}[\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R}]$. Diese sind vielseitige Synthesezwischenprodukte, wie mit der Darstellung von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$), $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Rh}(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R})$ und $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)$ gezeigt wird.

Borabenzene Derivatives, VIII¹⁾

A New Route to Alkalimetal Borinates. Syntheses of Ruthenium, Osmium, Rhodium, and Platinum Compounds with Borinate Ligands

Degradation of bis(borinato)cobalt complexes $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) with alkalimetal cyanides MCN ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) yields alkalimetal borinates $\text{M}[\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R}]$. These are versatile synthetic intermediates as demonstrated by the syntheses of $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$), $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Rh}(1,5-\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{R})$, and $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5)$.

Bisher sind zwei voneinander unabhängige Wege zu Derivaten des Borabenzols erschlossen worden:

1. Komplexe Derivate des Kobalts mit Borinat-Ionen I als Liganden sind von uns ab 1970 aus Dicyclopentadienylkobalt, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, durch Ringerweiterung mit Organylbordiähalogeniden und Bortrihalogeniden zugänglich gemacht worden^{2,3)}. Von diesen eignen sich besonders die paramagnetischen Bis(borinato)kobalt-Komplexe³⁾ **2a, b** zu Ligandenübertragungsreaktionen, welche in sehr beschränktem Umfang zu Borinato-Komplexen anderer Metalle wie Mn⁴⁾, Fe⁵⁾ und Ni⁶⁾ führen.

¹⁾ VII. Mitteil.: G. E. Herberich und W. Pahlmann, J. Organomet. Chem. 97, C 51 (1975).

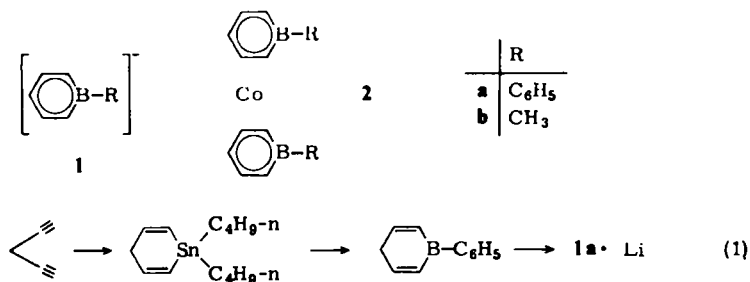
²⁾ G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, Angew. Chem. 82, 838 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 805 (1970).

³⁾ G. E. Herberich und G. Greiß, Chem. Ber. 105, 3413 (1972).

⁴⁾ G. E. Herberich und H. J. Becker, Angew. Chem. 85, 817 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 764 (1973).

⁵⁾ G. E. Herberich, H. J. Becker und G. Greiß, Chem. Ber. 107, 3780 (1974).

⁶⁾ H. J. Becker, Dissertation, Techn. Universität München 1974.



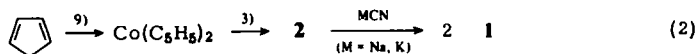
2. *Ashe, III*, und *Shu*⁷⁾ haben 1971 gemäß Gl. (1) eine Lösung von Lithium(1-phenylborinat) ($\mathbf{1a} \cdot \text{Li}$) in Tetrahydrofuran erhalten und spektroskopisch charakterisiert.

In der vorliegenden Arbeit stellen wir eine Verbindung zwischen den beiden Wegen her: Durch Freisetzung der Liganden $\mathbf{1}$ aus den Komplexen $\mathbf{2}$ erhalten wir, wie schon kurz mitgeteilt⁸⁾, Lösungen von Alkalimetallborinaten, die dann ihrerseits zur Darstellung neuer Borinato-Metall-Komplexe eingesetzt werden können.

I. Alkalimetallborinate

Für die Abspaltung der Liganden $\mathbf{1}$ schien uns die Umsetzung von $\mathbf{2}$ mit KCN besonders erfolgversprechend. Beim Erhitzen der Bis(borinato)kobalt-Komplexe $\mathbf{2}$ mit einem großen Überschuß an KCN (oder NaCN) in siedendem Acetonitril verschwindet die rote Farbe von $\mathbf{2}$ in 2 Stunden fast vollständig, während gleichzeitig ein hellbrauner, nicht näher untersuchter Niederschlag von Cyanokobalt-Komplexen auftritt. Das Filtrat enthält die Alkalimetallborinate $\mathbf{1}$, die entweder in Lösung unmittelbar weiterverarbeitet werden können oder nach Abziehen des Solvens als pulverige Rohprodukte anfallen. Nebenprodukte sind ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopisch nicht erkennbar. Da die Rohprodukte noch nicht in kristalline Substanzen übergeführt werden konnten, sind Ausbeuten von $\mathbf{1}$ bisher nicht bestimmt worden. Es ist jedoch sicher, daß die Edukte $\mathbf{2}$ quantitativ verbraucht werden; ferner sind bei anschließenden Komplexierungsreaktionen bisher Gesamtausbeuten von bis zu etwa 80 %, bezogen auf $\mathbf{2}$, erzielt worden.

Mit diesem Ergebnis sind die Alkalimetallborinate $\mathbf{1}$ gemäß Gl. (2) in nur drei Syntheseschritten aus Cyclopentadien zugänglich geworden:



Die Freisetzung der Borinat-Liganden kann auch in anderen aprotischen Solventien durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise höhere Äther wie 1,2-Dimethoxyäthan, während in Tetrahydrofuran und Diäthyläther keine Reaktion beobachtet wird, wobei zu niedrige Siedetemperaturen und zu geringe Löslichkeit des Alkalimetallcyanids zusammen-

⁷⁾ A. J. *Ashe, III*, und P. *Shu*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1804 (1971).

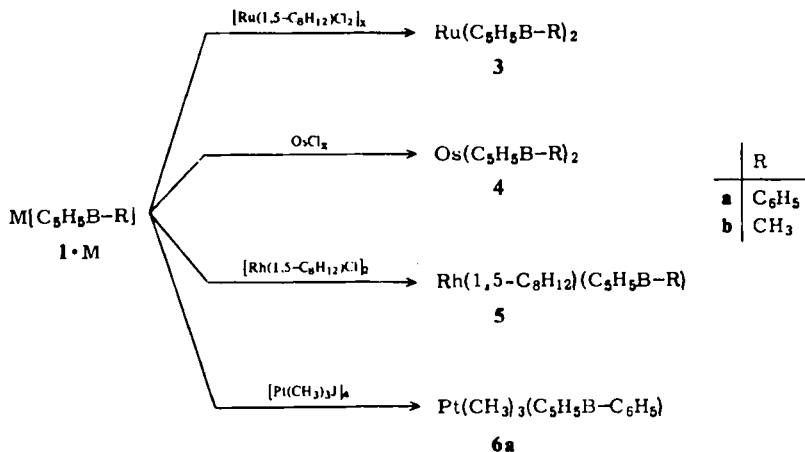
⁸⁾ G. E. *Herberich* und H. J. *Becker*, Angew. Chem. **87**, 196 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 184 (1975).

⁹⁾ J. F. *Cordes*, Chem. Ber. **95**, 3084 (1962).

wirken. Bemerkenswerterweise findet die Umsetzung in siedendem Methanol in etwa 2 Stunden ebenfalls statt, jedoch entstehen dabei etwa 50 % Zersetzungsprodukte mit ^{11}B -Resonanzen bei höherem Feld.

II. Komplexierungsreaktionen

Auf die formale Beziehung zwischen Cyclopentadienyl- und Borinato-Komplexen ist mehrfach hingewiesen worden^{5,10}. Alkalimetallborinate **1** werden daher die idealen Ausgangsmaterialien für vielfältigste Synthesen von Sandwich-Verbindungen sein, ähnlich wie das von den Alkalimetallcyclopentadienylen seit Mitte der fünfziger Jahre bekannt ist¹¹. Unsere ersten Syntheserergebnisse (s. Schema) bestätigen diese Erwartung vollauf*).



Zur Darstellung der Bis(borinato)ruthenium-Komplexe, des fast farblosen **3a** und des blaßgelben **3b**, haben wir uns nicht an die übliche Synthese von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus NaC_5H_5 und RuCl_3 ¹²⁾ bzw. RuCl_3/Ru ¹³⁾ angelehnt, sondern mit gutem Erfolg das leicht zugängliche, polymere $[\text{Ru}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2)_2]_n$ ¹⁴⁾ als Ausgangsmaterial eingesetzt, um die Kaliumborinate **1** möglichst vollständig auszunützen zu können. Beim Versuch, das gleiche Syntheseprinzip auf das homologe Osmium zu übertragen, traten Ausweichreaktionen ein¹⁵⁾. Es mußte daher auf die Umsetzung mit Osmiumchloriden OsCl_x zurückgegriffen werden¹⁶⁾, welche das farblose Phenyl-Derivat **4a** mit ca. 3% Ausbeute liefert, während das Methyl-

* Bis(borinato)eisen-Komplexe (vgl. l. c.^{5,10}) sind jüngst aus Lithiumborinaten und FeCl_2 dargestellt worden: A. J. Ashe, III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann und J. Bastide, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 6865 (1975).

¹⁰⁾ G. E. Herberich, *Chimia* **26**, 425 (1972).

¹¹⁾ J. M. Birmingham, *Adv. Organomet. Chem.* **2**, 365 (1964).

¹²⁾ E. O. Fischer und G. Grubert, *Chem. Ber.* **92**, 2302 (1959).

¹³⁾ D. E. Bublitz, W. E. McEwen und J. Kleinberg, *Org. Syn.* **41**, 96 (1961); O. Hofer und K. Schlögl, *J. Organomet. Chem.* **13**, 443 (1968).

¹⁴⁾ M. A. Bennett und G. Wilkinson, *Chem. Ind. [London]* **1959**, 1516; J. Müller und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **5**, 275 (1966).

¹⁵⁾ G. E. Herberich und W. Koch, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁶⁾ Vgl. l. c.¹²⁾; Darstellung von $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ aus OsCl_4 und NaC_5H_5 mit 23% Ausbeute.

Derivat **4b** bisher nur massenspektroskopisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen, jedoch nicht daraus isoliert werden konnte.

Die Synthesen der gelben Rhodium-Komplexe **5a** und **b** und des farblosen Platin-Komplexes **6a** lehnten sich völlig an die bekannten Synthesen der analogen Cyclopentadienyl-Komplexe $\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_5\text{H}_5)^{17)}$ und $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_5)^{18)}$ aus $[\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2^{17)}$ bzw. $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{J}]_4^{19)}$ an und sind problemlos.

III. Konstitution

Die von uns erhaltenen Kaliumborinate **1a** und **b** ($M = \text{K}$) zeigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die mit den von *Ashe, III*, und *Shu*⁷⁾ für Lithium(1-phenylborinat) (**1a**, $M = \text{Li}$) angegebenen Daten übereinstimmen (Tabelle). Damit ist ihre Identität gesichert. Alle übrigen Verbindungen sind durch Elementaranalyse, Massenspektren, ^1H - und $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren charakterisiert.

Tab. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** in $[\text{D}_8]\text{THF}^a)$

	R	3-H, 5-H	2-H, 6-H	4-H	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{2,4}$
1a ($M = \text{Li}$) ^{7)b)}	1.9–2.0 m (2H) 2.4–2.8 m (5H) ^{c)}		3.05 d	3.66 t	10.0	6.5	–
1a ($M = \text{K}$)	2.23–2.53 m (2H) 2.78–3.27 m (5H) ^{c)}		3.41 dd	4.03 t	10.0	6.5	1.5
1b ($M = \text{K}$)	9.58 s	3.13 dd	3.92 dd	4.20 t	10.0	6.5	1.0

a) τ -Werte; Kopplungskonstanten in Hz.

b) Gemessen gegen externes TMS.

c) Signale von R (3H) und von 3- und 5-H überdecken sich.

Bisher ist für vier Borinato-Komplexe von Übergangsmetallen röntgenographisch gezeigt worden^{20,21)}, daß die ursprünglich²⁾ aus NMR-spektroskopischen Daten abgeleitete Hexahaptostruktur tatsächlich vorliegt, daß also jeweils eine Übergangsmetall-Bor-Bindung an der Metall-Ligand-Bindungsbeziehung beteiligt ist. Für die neuen Komplexe **3a**, **b**, **4a**, **5a**, **b** und **6a** ist ebenfalls eine Hexahapto-Struktur für die Borinato-Metall-Bindung anzunehmen. Ihre spektroskopischen Daten entsprechen ganz dem, was aufgrund des vorliegenden Referenzmaterials von Borinato-Komplexen von Mn^{4,21)}, Fe^{5,20)} und Co^{2,3,21)} erwartet werden kann, so daß sich hier eine detaillierte Diskussion erübrigt.

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

¹⁷⁾ J. Chatt und L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. 1957, 4735.

¹⁸⁾ S. D. Robinson und B. L. Shaw, Z. Naturforsch., Teil B 18, 507 (1963); J. Chem. Soc. 1965, 1529.

¹⁹⁾ H. C. Clark und L. E. Manzer, J. Organomet. Chem. 59, 411 (1973); J. C. Baldwin und W. C. Kaska, Inorg. Chem. 14, 2020 (1975).

²⁰⁾ G. Huttner, B. Krieg und W. Gartzke, Chem. Ber. 105, 3424 (1972).

²¹⁾ G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber. 107, 3786 (1974).

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luftausschluß mit Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. Für die Darstellung und Verarbeitung der Alkalimetallborinate wurden Geräte mit kleiner Innenoberfläche verwendet, die zusätzlich durch Erhitzen i. Vak. getrocknet wurden. — Massenspektren: einfachfokussierendes Atlas-CH 5-Massenspektrometer. — NMR-Spektren: alle bei Raumtemp., $^1\text{H-NMR}$ bei 60 MHz, in einigen Fällen auch bei 270 MHz, jeweils gegen internes TMS, $^{11}\text{B-NMR}$ bei 19 MHz gegen externes $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

1. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Alkalimetallborinaten*: Unter sorgfältigstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden 365 mg (1.00 mmol) Bis(1-phenylborinato)kobalt (**2a**)³¹ mit 1 g (15 mmol) KCN in 20 ml Acetonitril oder 241 mg (1.00 mmol) Bis(1-methylborinato)kobalt (**2b**)³¹ mit 1 g (15 mmol) KCN in 10 ml Acetonitril unter Rückfluß bis zum völligen Verschwinden der roten Farbe (2–10 h) erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man über eine G4-Fritte. Wenn nötig wird das Solvens bei Raumtemp. i. Vak., zuletzt i. Hochvak. entfernt und ein je nach Qualität der Präparation mehr oder minder bräunlich verfärbter Rückstand an Kaliumborinat **1** ($M = \text{K}$) erhalten.

Die Menge an Acetonitril ist unkritisch. Das KCN (oder NaCN) muß fein pulverisiert und in reichlichem Überschuß (wenigstens 10 mmol auf 1 mmol **2**) eingesetzt werden, da sonst die Reaktion schleppend wird.

2. *Bis(1-phenylborinato)ruthenium (3a)*: Nach Vorschrift 1. werden 200 mg (0.55 mmol) **2a** abgebaut. Man filtriert über eine G4-Fritte in einen 50-ml-Schlenk Kolben, in dem 151 mg (0.54 mmol) $[\text{Ru}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2)]_x$ ¹⁴⁾ vorgelegt sind, wäscht mit wenig Acetonitril nach und rührt dann 12 h bei 40°C und 1 h unter Rückfluß. Abziehen des Solvens, Lösen in CH_2Cl_2 , Filtrieren über wenig Al_2O_3 (luftfrei, mit 4% H_2O deaktiviert) und erneutes Abziehen des Solvens ergibt 187 mg (85%) Rohprodukt. Sublimation bei 0.01 Torr und 140–160°C und zweimalige Kristallisation durch Lösen in 1 ml CH_2Cl_2 , Überschichten mit 10 ml Pentan und langsames Kühlen auf –80°C liefert 154 mg (70%, bezogen auf **2a**) farblose Nadeln. Kaum löslich in Pentan oder Hexan, gut löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , Aceton; luftbeständig. Schmp. 136–136.5°C; Zers. ab 280°C.

MS(70 eV)²²⁾: $m/e = 408$ (100%; M^+), 329 (23; – H_2 , – C_6H_5), 320 (18; $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{B} - \text{C}_6\text{H}_5)^+$), 204 (7; M^{2+}). — $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte [ppm]; 270 MHz, CDCl_3): 2.31 dd (4 H_p), 2.59 m (4 $\text{H}_m + 2\text{H}_p$), 4.34 dd (je 2H, 3- + 5-H), 4.60 t (2H, 4-H), 4.90 d (je 2H, 2- + 6-H); $J_{o,m} = 7.1$, $J_{o,p} = 1.7$, $J_{2,3} = 8.5$, $J_{3,4} = 5.2$ Hz. — $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -12.4$ ppm.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{Ru}$ (407.1) Ber. C 64.91 H 4.95 Gef. C 65.01 H 4.93

3. *Bis(1-methylborinato)ruthenium (3b)*: Nach Vorschrift 1. werden 580 mg (2.41 mmol) **2b** abgebaut und wie unter 2. mit 570 mg (2.03 mmol) $[\text{Ru}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2)]_x$ ¹⁴⁾ umgesetzt. Das Rohprodukt wird mit 150 ml Pentan über 10 g Al_2O_3 (luftfrei, mit 4% Wasser deaktiviert) filtriert, nach Abziehen des Pentans bei 0.01 Torr und 60°C gegen einen wassergekühlten Finger sublimiert und aus Pentan kristallisiert. Ausb. 420 mg (73%, bezogen auf $[\text{Ru}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2)]_x$) derbe, blaßgelbe Kristalle. Luftbeständig. Schmp. 64–65°C; Zers. ab 280°C.

MS(70 eV)²²⁾: $m/e = 284$ (100%; M^+), 267 (53; – CH_3 , – H_2), 243 (15; – CH_3 , – C_2H_2), 241 (21; – CH_3 , – H_2 , – C_2H_2), ca. 133 (21; $\text{M}^{2+} - \text{CH}_4$, – H_2 (?)). — $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte [ppm]; 270 MHz, C_6D_6): 5.09 dd (je 2H, 3- + 5-H), 5.40 t (2H, 4-H), 5.58 d (je 2H, 2- + 6-H), 9.18 s (2 CH_3); $J_{2,3} = 8.4$, $J_{3,4} = 5.4$ Hz. — $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -14.4$ ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{Ru}$ (283.0) Ber. C 50.94 H 5.70 Gef. C 51.01 H 5.59

²²⁾ Nur wichtigste Fragmente werden angeführt.

4. *Bis(1-phenylborinato)osmium (4a)*: Nach Vorschrift 1. werden 599 mg (1.64 mmol) **2a** abgebaut. Man entfernt das Acetonitril i. Vak. und nimmt in 20 ml 1,2-Dimethoxyäthan auf. Die so erhaltene Lösung von **1a** wird durch eine G4-Fritte in einen Schlenkkolben, in dem 367 mg (Os-Gehalt: 56.0%, 1.08 mmol) OsCl_4 vorgelegt sind, filtriert. Man wäscht mit wenig Dimethoxyäthan nach, bis das Filtrat farblos durchläuft, und rührt dann 50 h bei 40°C. Das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 über wenig Al_2O_3 filtriert, dann an Al_2O_3 (luftfrei, mit 4% Wasser desaktiviert) mit einem Gemisch von Hexan und CH_2Cl_2 (5 Vol.-%) unter Verwendung eines UV-Monitors chromatographiert. Man verwirft die erste Zone und gewinnt aus der zweiten Zone 20 mg **4a** mit einem Schmelzbereich von ca. 130–140°C. Erneute Chromatographie und Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan durch langsames Kühlen auf –80°C liefert 14 mg (2.6%, bezogen auf Os) farblose, schuppige Kristalle. Kaum löslich in Pentan und Hexan, gut löslich in CH_2Cl_2 ; luftbeständig. Schmp. 146.5–147°C; Zers. ab 270°C.

MS (70 eV): $m/e = 498$ (100%, M^+), 419 (30; – C_6H_5), 249 (6; M^{2+}), 209.5 (14; $\text{M}^{2+} - \text{C}_6\text{H}_5$). – $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte [ppm]; 270 MHz, CDCl_3): 2.44 dd (4H_a), 2.67 m (4H_m + 2H_p), 4.31 dd (je 2H, 3- + 5-H), 4.46 t (2H, 4-H), 4.80 dd (je 2H, 2- + 6-H); $J_{o,m} = 7.7$, $J_{o,p} = 1.6$, $J_{2,3} = 8.3$, $J_{3,4} = 5.4$ Hz. – $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -19.8$ ppm.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{O}_8$ (496.2) Ber. C 53.25 H 4.06 Gef. C 53.40 H 4.22

5. *(1,5-Cyclooctadien)(1-phenylborinato)rhodium (5a)*: Nach Vorschrift 1. werden 267 mg (0.73 mmol) **2a** abgebaut. Das entstandene **1a** wird mit 630 mg (1.28 mmol) $[\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ (17) in 15 ml THF 16 h unter Rückfluß erhitzt. Chromatographie an Al_2O_3 (luftfrei, mit 4% H_2O desaktiviert) liefert eine hellgelbe, rasch wandernde Zone; deren Eluat engt man weitgehend ein, überschichtet mit Pentan und läßt durch schrittweises Kühlen auf –78°C kristallisieren. Ausb. 347 mg (65%, bezogen auf **2a**) hellgelbe, quadratische Blättchen. Kaum löslich in Pentan, wenig löslich in Aceton, gut löslich in CH_2Cl_2 und Benzol; luftbeständig. Schmp. 161–162°C.

MS (50 eV)²²⁾: $m/e = 364$ (100%, M^+), 256 (35; – C_8H_{12}), 254 (30; – C_8H_{12} , – H_2), 168 (11; RhC_5H_5^+). – $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte [ppm]; 60 MHz, CDCl_3): 2.3 m br (2H), 2.8 m br (3H), 3.68 dd (3- + 5-H), 4.03 d (2- + 6-H), 5.02 t (4-H), 6.09 m (4H), 8.05 m (8H); $J_{2,3} = 9.0$, $J_{3,4} = 6.0$ Hz. – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -20.9$ ppm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BRh}$ (364.1) Ber. C 62.68 H 6.09 Gef. C 62.40 H 6.05

6. *(1,5-Cyclooctadien)(1-methylborinato)rhodium (5b)*: Nach Vorschrift 1. werden 289 mg (1.20 mmol) **2b** abgebaut. Das entstandene **1b** wird mit 668 mg (1.35 mmol) $[\text{Rh}(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}]_2$ (17) in 15 ml THF 14 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie unter 5. liefert 569 mg (78%, bezogen auf **2b**) honiggelbe Nadeln. Kaum löslich in Pentan, wenig löslich in Aceton, gut löslich in CH_2Cl_2 und Benzol; luftbeständig. Schmp. 76.5–78°C.

MS (50 eV)²²⁾: $m/e = 302$ (100%, M^+), 272 (22; $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{C}_2\text{H}_5\text{B-CH}_3)^+$), 194 (31; – C_8H_{12}), 168 (17; RhC_5H_5^+). – $^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte [ppm]; 60 MHz, C_6D_6): 4.08 dd (3- + 5-H), 4.48 d (2- + 6-H), 5.59 t (4-H), 6.08 m (4H), 8.12 m (8H), 9.39 s (CH_3); $J_{2,3} = 9.0$, $J_{3,4} = 6.5$ Hz. – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -23.5$ ppm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BRh}$ (302.0) Ber. C 55.67 H 6.67 Gef. C 55.47 H 6.71

7. *Trimethyl(1-phenylborinato)platin (6a)*: Nach Vorschrift 1. werden 482 mg (1.32 mmol) **2a** mit 1.5 g (31 mmol) NaCN abgebaut. Die so erhaltene Lösung von **1a** wird zu einer magnetisch gerührten Suspension von 330 mg ($\cong 0.90$ mmol Pt) $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{J}]_4$ (19) in 25 ml Acetonitril hinzufiltriert; danach wird zweimal mit je 15 ml Acetonitril nachgewaschen. Man rührt 15 h bei 25°C, wobei allmählich eine klare, rosafarbene Lösung entsteht. Nach Abziehen des Acetonitrils i. Vak. chromatographiert man an Al_2O_3 (luftfrei, mit 7% Wasser desaktiviert) unter Verwendung eines UV-Monitors. Eine erste Fraktion der Hauptzone bis einschließlich einer Verunreinigung, die sich

als Schulter im Chromatogramm zeigt, wird verworfen; das weitere Eluat der Hauptzone wird eingengt, der cremefarbene Rückstand aus 1.0 ml Pentan bei -30°C auskristallisiert und zuletzt bei 0.001 Torr und 35°C Badtemp. gegen einen wassergekühlten Finger sublimiert. Ausb. 283 mg (80%, bezogen auf $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{J}]_4$) farblose, stark lichtbrechende Nadeln. Gut löslich in organischen Lösungsmitteln, bei 20°C auch in Pentan; etwas luft- und lichtempfindlich. Schmp. $37-38^{\circ}\text{C}$; Zers. ab 90°C .

MS (70 eV)²³⁾: $m/e = 393$ (57%; M^+), 377 (41; $-\text{CH}_3$)²³⁾, 362 (77; -2CH_3)²³⁾, 347 (100; -3CH_3)²³⁾, 283 (34; $\text{PtC}_6\text{H}_4\text{B}^+$ ($x = 5, 6$)), 240 (38; $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3^+$), 92 (51; C_7H_8^+), 91 (75; C_7H_7^+); $m^* = 335.4$ ($393 \rightarrow 363 + \text{C}_2\text{H}_6$). $-\text{}^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte [ppm] 60 MHz, C_6D_6): 2.1 m br (2H), 2.6 m br (3H), 3.76 dd (3- + 5-H), 4.25 d (d?) (2- + 6-H), 4.46 t (t?) (4-H), 9.00 s (CH_3); $J_{2,3} = 9.1$, $J_{3,4} = 5.8$, $J_{2,4} = 1.4(?)$, $J_{\text{Pt-CH}_3} = 79.4$ Hz (^{195}Pt -Satelliten-Dublett der CH_3 -Gruppen); ^{195}Pt - ^1H -Kopplungen im Borabenzolteil des Spektrums sind nicht sicher feststellbar und $J_{\text{Pt-H}} \leq 3$ Hz. $-\text{}^1\text{H-NMR}$ (τ -Werte [ppm]; 270 MHz, 0.3 ml $\text{CDCl}_3 + 0.2$ ml CD_2Cl_2): 2.28 dd (2 H_o), 2.64 m (2 $\text{H}_m + \text{H}_p$), 3.17 dd (3- + 5-H), 3.76 tt (4-H), 4.09 dd (2- + 6-H), 8.86 s (CH_3); $J_{o,m} = 7.7$, $J_{o,p} = 1.6$, $J_{2,3} = 9.0$, $J_{3,4} = 5.7$, $J_{2,4} = 1.2$, $J_{\text{Pt-CH}_3} \approx 78$ Hz (^{195}Pt -Satelliten-Dublett der CH_3 -Gruppen). $-\text{}^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -24.4$ ppm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BPt}$ (393.2) Ber. C 42.76 H 4.87 Gef. C 42.88 H 4.77

²³⁾ Liniengruppe entspricht mehreren Ionen, wobei jeweils die Abspaltung von Methylgruppen überwiegt.