

Derivate des Borabenzols, IX ¹⁾

Paramagnetische Chrom-Komplexe des 1-Methyl- und 1-Phenylborinat-Ions

Gerhard E. Herberich* und Wolfgang Koch

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 21. Mai 1976

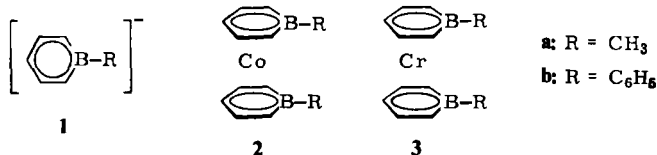
Durch Umsetzung von Kaliumborinaten, $K[C_5H_5B-R]$ ($R = CH_3, C_6H_5$), mit $CrCl_3$ oder $CrCl_2 \cdot THF$ werden paramagnetische Bis(borinato)chrom-Komplexe, $Cr(C_5H_5B-R)_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$), erhalten. Für diese wird eine Sandwich-Struktur mit einer 16-Elektronen-Valenzschale vorgeschlagen.

Borabenzene Derivatives, IX ¹⁾

Paramagnetic Chromium Complexes of 1-Methylborinate and 1-Phenylborinate Ions

Potassium borinates, $K[C_5H_5B-R]$ ($R = CH_3, C_6H_5$), react with $CrCl_3$ or $CrCl_2 \cdot THF$ to give paramagnetic bis(borinato)chromium complexes, $Cr(C_5H_5B-R)_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$). For these a sandwich structure with a 16-electron valence shell is proposed.

π -Komplexe des Kobalts mit Borinat-Ionen **1** als Liganden sind über Ringerweiterungsreaktionen an Dicyclopentadienylkobalt mit Bor-Halogen-Verbindungen zugänglich ²⁾. Die Bis(borinato)kobalt-Komplexe **2** lassen sich mit Alkalimetallcyaniden in Acetonitril quantitativ zu Alkalimetallborinaten **1** · M abbauen ^{3, 1)}, welche ihrerseits in Komplexbildungsreaktionen zur Darstellung diamagnetischer, edelgaskonfigurierter Komplexe von Rh ^{3, 1)}, Fe ⁴⁾, Ru ¹⁾, Os ¹⁾ und Pt ¹⁾ verwendet worden sind. Wir zeigen nun mit der Synthese der Bis(borinato)chrom-Komplexe **3** erstmals, daß auch paramagnetische Borinato-Sandwich-Komplexe nach dem gleichen Syntheseprinzip erhalten werden können.



¹⁾ VIII. Mitteil.: G. E. Herberich, H. J. Becker, K. Carsten, C. Engelke und W. Koch, Chem. Ber. **109**, 2382 (1976).

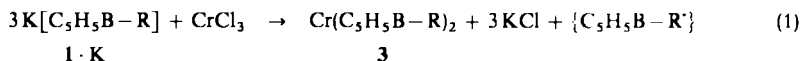
²⁾ G. E. Herberich und G. Greiß, Chem. Ber. **105**, 3413 (1972).

³⁾ G. E. Herberich und H. J. Becker, Angew. Chem. **87**, 196 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 184 (1975).

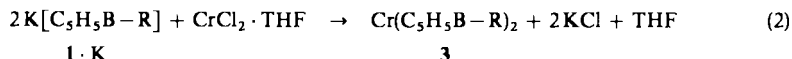
⁴⁾ A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann und J. Bastide, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6865 (1975); vgl. auch Lit. ⁵⁾.

Präparative Ergebnisse

Wie schon früher betont ⁵⁾, besteht eine enge Analogie zwischen der bekannten Komplexchemie des Cyclopentadienyl-Anions und der sich entfaltenden Komplexchemie der Borinat-Ionen **1**. Cyclopentadienyl-natrium reagiert in Tetrahydrofuran, Diethylether oder Dimethoxyethan mit wasserfreien Chrom(III)-halogeniden unter Bildung von Bis-(cyclopentadienyl)chrom (Chromocen), Cr(C₅H₅)₂ ⁶⁾. Analog reagiert eine Lösung von Kaliumborinat **1** · K in Acetonitril oder Tetrahydrofuran mit CrCl₃ bei Raumtemperatur nach Gl. (1) zu roten Bis(borinato)chrom-Komplexen **3**. Ein Teil von **1** wird dabei notwendigerweise oxidiert unter Bildung öligler und teeriger Produkte.



Mit dem leichter löslichen CrCl₂ · THF ⁷⁾ ist die Darstellung der Komplexe **3** nach Gl. (2) ökonomischer wegen der besseren Ausnützung des Kaliumborinats **1** · K und wegen der kürzeren Reaktionszeiten. Zugleich gestaltet sich hier die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wegen der geringeren Menge an Nebenprodukten einfacher.



Während mit CrCl₃ die Bildung von **3** offenbar in zwei Stufen abläuft – das Reaktionsgemisch ist anfangs grün und wird nach einigen Stunden rot –, entstehen mit CrCl₂ · THF anscheinend sofort die roten Komplexe **3**.

Bis(1-methylborinato)chrom (**3a**) und Bis(1-phenylborinato)chrom (**3b**) sind unter gewöhnlichen Bedingungen luftbeständige, hellrote (**3a**) bzw. weinrote (**3b**), kristalline Substanzen mit einem – allen Borinato-Komplexen anhaftenden – charakteristischen muffigen Geruch. In Lösung sind sie jedoch äußerst luftempfindlich; mit Spuren von Luft trüben sich Lösungen in organischen Lösungsmitteln sofort unter Ausfällung von grünen, bor- und chromhaltigen Niederschlägen.

Struktur

Bei den bisher bekannten Bis(borinato)metall-Komplexen von Fe ^{4, 5)}, Ru ¹⁾, Os ¹⁾ und von Co ²⁾ liegen Metallocen-Analoga mit Sandwich-Struktur und *hexahapto*-Ring-Metall-Bindungen vor. Im Falle der Bis(borinato)kobalt-Komplexe ist dies an zwei Beispielen durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen ⁸⁾, in den anderen Fällen durch ¹H-NMR-, ¹¹B-NMR- und MS-Daten belegt worden.

Orientierende Messungen der magnetischen Momente bei Raumtemperatur nach der Methode von Evans ⁹⁾ ergaben bei **3a** μ_{eff} = 3.3 ± 0.1 B. M. und bei **3b** μ_{eff} = 3.0 ± 0.1 B. M., während für Cr(C₅H₅)₂ μ_{eff} = 3.10 B. M. gefunden worden ist ¹⁰⁾. Demnach

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

⁶⁾ F. A. Cotton und G. Wilkinson, Z. Naturforsch., Teil B **9**, 417 (1954); vgl. auch J. M. Birmingham, Adv. Organomet. Chem. **2**, 365 (1964).

⁷⁾ L. F. Larkworthy und M. H. O. Nelson-Richardson, Chem. Ind. (London) **1974**, 164.

⁸⁾ G. Huttner, B. Krieg und W. Gartzke, Chem. Ber. **105**, 3424 (1972).

⁹⁾ D. F. Evans, J. Chem. Soc. **1959**, 2003; H. P. Fritz und K.-E. Schwarzthans, J. Organomet. Chem. **1**, 208 (1964).

¹⁰⁾ E. O. Fischer und H. Leipsinger, Z. Naturforsch., Teil B **10**, 353 (1955).

liegen bei **3** zwei ungepaarte Elektronen im Molekül vor, wie für eine Sandwich-Struktur zu erwarten.

Die Massenspektren von **3** sind ähnlich denen von **2**²⁾, wenngleich bei den Chrom-Komplexen **3** die relativen Intensitäten der Fragment-Ionen im Vergleich zum Molekül-Ion allgemein höher, jedoch noch immer nur selten über 10% sind. Die sukzessive Abspaltung der Liganden — bei den Metallocenen der ersten Übergangsmetall-Reihe typisch¹¹⁾ — spielt hier nur eine untergeordnete Rolle. Neben wenig charakteristischen Abspaltungen von H₂ und auch C₂H₂ beobachtet man in der Methyl-Reihe (**a**) besonders die Abspaltung von CH₃BCH₂ und C₂H₄ als charakteristische Prozesse, in der Phenyl-Reihe (**b**) eine Tendenz zur Abspaltung von C₆H₆. Das Auftreten des Ions CrC₅H₅B⁺ (bei **3a** und **b**) und des Ions CrC₉H₇B⁺ (bei **3b**) hat ebenfalls seine Entsprechung bei den Kobalt-Komplexen **2**²⁾.

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

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde, ebenso wie die Lösungsmittel, nach einschlägigen Verfahren von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit. — Massenspektren: Doppelt fokussierendes Atlas-CH-5-3-Massenspektrometer. — IR-Spektren: Gitterspektrometer 621 der Fa. Perkin-Elmer.

1. *Bis(1-methylborinato)chrom (3a)*: 430 mg (1.79 mmol) **2a**²⁾ und 1.5 g (23 mmol) KCN werden in 50 ml Acetonitril etwa 12 h auf 60°C erhitzt. Die Ligandenabspaltung ist beendet, wenn die Lösung gelblich bis farblos geworden ist. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen und filtriert das Reaktionsgemisch durch eine G3-Fritte zu 188 mg (1.19 mmol) CrCl₃. Die Lösung wird sofort grün und nach 8–10 h allmählich rot. Man rührt noch etwa 50 h und zieht dann das Lösungsmittel i. Vak. ab. Anschließend extrahiert man den Rückstand dreimal mit je 50 ml Pentan und filtriert über Al₂O₃ (luftfrei, mit 4% Wasser desaktiviert, Schicht 3 cm hoch). Nach Einengen zur Trockne wird bei Raumtemp. i. Hochvak. gegen einen mit flüssiger Luft gekühlten Finger sublimiert. Ablösen der Substanz mit wenig Pentan und Kristallisation durch stufenweises Kühlen auf –80°C ergibt 206 mg (74%, bezogen auf CrCl₃) rotorange Kristalle. Leicht löslich in Pentan, Benzol, Diethylether und CH₂Cl₂. Schmp. 81.5–82.0°C, bis 350°C keine Zers.

MS (70 eV): 234 (100%; M⁺), 232 (19; – H₂), 230 (9; – 2 H₂), 216 (5; – H₂, – CH₄), 206 (9; – C₂H₄), 204 (6; – C₂H₄, – H₂), 194 (19; – CH₃BCH₂), 166 (2; CrC₈H₇B⁺), 143 (6; CrC₅H₅B–CH₃⁺), 141 (4; CrC₆H₆B⁺), 128 (2; CrC₅H₅B⁺), 117 (8; CrC₅H₅⁺), 91 (3; C₅H₅B–CH₃⁺), 89 (2; C₆H₆B⁺), 52 (31; Cr⁺). — IR (KBr): 1451 s, 1372 vs, 1289 s, 1215 m, 1180 w, 1163 m, 1130 m, 1125 m, 1095 s, 1030 m, 1020 m, 969 m, 945 w, 925 w, 896 w, 855 m, 784 s, 703 vw, 670 vw, 607 s, 564 w, 487 vw, 438 vw, 409 cm⁻¹ m.

C₁₂H₁₆B₂Cr (233.9) Ber. C 61.63 H 6.90 Cr 22.23 Gef. C 61.82 H 6.97 Cr 22.50

2. *Bis(1-phenylborinato)chrom (3b)*: Wie unter 1. wird eine Lösung von **1b**·K aus 643 mg (1.76 mmol) **2b**²⁾ und 1.5 g (23 mmol) KCN mit 185.5 mg (1.17 mmol) CrCl₃ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird sofort grün und nach 1–2 h allmählich rotbraun. Man rührt noch etwa 50 h bei Raumtemp. und zieht dann das Lösungsmittel i. Vak. ab. Anschließend extrahiert man den Rückstand zweimal mit je 30 ml Diethylether und filtriert über Al₂O₃ (luftfrei, mit 4% Wasser desakti-

¹¹⁾ J. Müller und L. D'Or, *J. Organomet. Chem.* **10**, 313 (1967); J. Müller, *Angew. Chem.* **84**, 725 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 653 (1972).

viert, Schicht 3 cm hoch). Man zieht den Ether ab und sublimiert bei 100°C i. Hochvak. gegen einen wassergekühlten Finger. Ablösen mit wenig CH₂Cl₂, Überschichten mit der vierfachen Menge Pentan und stufenweises Kühlen auf -80°C ergibt 305 mg (73%, bezogen auf CrCl₃) weinrote, nadelige Kristalle. Leicht löslich in Diethylether, Benzol und CH₂Cl₂. Schmp. 176.5–178.5°C, ab 300°C Zers. unter Abscheidung eines metallglänzenden Spiegels.

MS (70 eV, ab 6% *I*_{rel.} vollständig): *m/e* = 358 (80%; M⁺), 356 (26; - H₂), 278 (6; - H₂, - C₆H₆), 205 (10; CrC₅H₅B - C₆H₅⁺), 179 (9; M²⁺), 178 (3; CrC₉H₇B⁺), 153 (8; C₅H₅B - C₆H₅⁺), 149 (9; C₅H₅B - C₆H₅⁺ - 2H₂), 128 (4; CrC₃H₃B⁺), 117 (10; CrC₃H₃⁺), 105 (15; ?), 89 (100; C₆H₆B⁺), 52 (80; Cr⁺), unterhalb von *m/e* = 100 unübersichtlich mit zahlreichen Ionen erheblicher Intensität. - IR (KBr): 1447 s, 1373 vs, 1205 m, 1130 s, 1053 w, 1020 w, 977 m, 970 w, 952 w, 900 w, 855 vw, 795 m, 744 s, 689 s, 635 s, 435 cm⁻¹ vw.

C₂₂H₂₀B₂Cr (358.0) Ber. C 73.81 H 5.63 Cr 14.52 Gef. C 73.69 H 5.64 Cr 14.74

3. *Darstellung aus 1 · K und CrCl₂ · THF*: Man stellt, wie unter 1. bzw. 2. beschrieben, eine Lösung von 1 · K in Acetonitril her, engt zur Trockne ein und nimmt in etwa 50 ml THF auf. Dann filtriert man die Lösung durch eine G3-Fritte zu der nach Gl. (2) entsprechenden Menge CrCl₂ · THF⁷⁾. Dabei wird das Reaktionsgemisch sofort rot. Man rührt noch etwa 24 h bei Raumtemp., bringt dann zur Trockne, nimmt bei 3a in Pentan, bei 3b in Diethylether auf und filtriert über Al₂O₃, wie unter 1. beschrieben. Einengen auf die Hälfte bis ein Drittel und stufenweises Kühlen auf -80°C ergibt die kristallinen Substanzen. Ausb.: bei 3a 70% und bei 3b 68%.

[237/76]