

Boronium- und Boreniumsalze sowie neutrale Addukte aus (Pentamethylcyclopentadienyl)borhalogeniden und Stickstoffbasen

Peter Jutzi^{a*}, Bruno Krato^a, Mike Hursthouse^b und A. J. Howes^b

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^a,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Department of Chemistry, Queen Mary College^b,
Mile End Road, London E1-4NS

Eingegangen am 2. Februar 1987

Aus Dichlor(η^1 -pentamethylcyclopentadienyl)boran (1) und Stickstoff-Donoren entstehen unterschiedlich strukturierte Lewis-Säure/Base-Addukte. Mit den zweizähligen Molekülen 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin werden die Boronium-Salze 2 und 3 gebildet. Aus den einzähligen Molekülen Trimethylamin, Triethylamin, Pyridin, Isochinolin und Chinolin entstehen mit 1 die neutralen Addukte 6–10, aus Acridin und Phenanthridin dagegen die Borenium-Salze 11 und 12. Das Boronium-Salz 5 entsteht aus Iod(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bor(1+)-tetraiodoborat (4) und zwei Äquivalenten Pyridin. Die Komplexe 9–12 zersetzen sich in Dichlormethan zu den Bortrichlorid-Amin-Addukten 13–16. Die gelben bis tiefroten Cyclopentadienylbor-Komplexe mit aromatischen Aminen zeigen aufgrund von Exciplex- oder Excimer-Bildung eine auffällige Lumineszenz. Die Festkörperstrukturen von 8 und 9 wurden durch Röntgenstrukturanalyse untersucht. ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten aller Addukte werden diskutiert.

Organoborane sind typische Elektronenmangelverbindungen und bilden deshalb bereitwillig neutrale Addukte des Typs A mit Elektronendonormolekülen. Besitzen die Borverbindungen Liganden, die als nucleofuge Abgangsgruppen fungieren können, kommen für die entsprechenden Addukte auch ionische Strukturen des Typs B und C in Frage, die als Borenium- und Boroniumsalze bezeichnet werden und in der Kationenchemie des Bors eine bedeutende Rolle spielen. Während Boroniumsalze C schon seit längerem bekannt und gut untersucht sind¹⁾, ist die Verbindungsklasse der Boreniumsalze B noch sehr jung und geprägt durch Beiträge aus der Arbeitsgruppe um Nöth^{2,3)}. Vervollständigt wird die Kationenchemie durch zwei weitere, ebenfalls neu-

Boronium and Borenium Salts and Neutral Adducts from (Pentamethylcyclopentadienyl)boron Halides and Nitrogen Bases

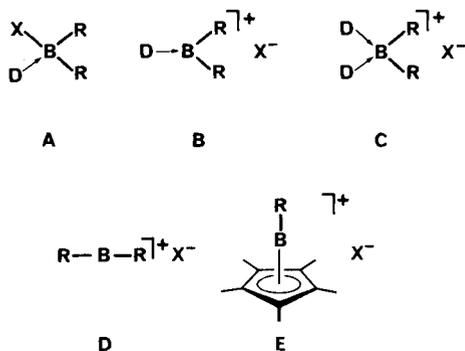
From dichloro(η^1 -pentamethylcyclopentadienyl)borane (1) and nitrogen donors structurally different Lewis acid/base adducts arise. With the bidentate molecules 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline the boronium salts 2 and 3 are formed. Reaction of the monodentate molecules trimethylamine, triethylamine, pyridine, isoquinoline, and quinoline with 1 leads to the neutral adducts 6–10, reaction of acridine and phenanthridine to the borenium salts 11 and 12. The boronium salt 5 is formed from iodo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)boron(1+) tetraiodoborate (4) and two equivalents of pyridine. The complexes 9–12 decompose in dichloromethane to the boron trichloride-amine adducts 13–16. The yellow to deep red cyclopentadienylboron complexes with aromatic amines show a striking luminescence due to the formation of exciplexes or excimers. The solid-state structures of 8 and 9 have been investigated by X-ray analysis. ^{11}B and ^1H NMR data of all adducts are discussed.

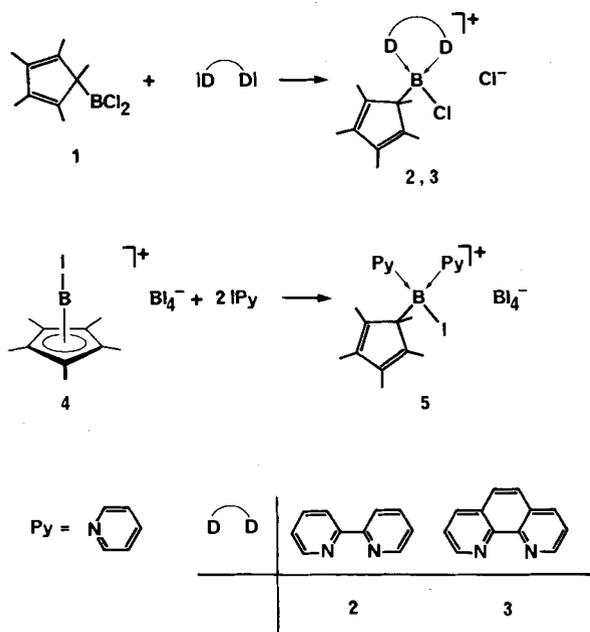
artige Strukturtypen D und E. Boroniumsalze D wurden hauptsächlich wiederum in der Gruppe um Nöth^{2,3)} bearbeitet. Die ersten Vertreter aus der Reihe der η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Bor-Spezies E kommen aus unserem Arbeitskreis⁴⁾.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Moleküldynamik von (Pentamethylcyclopentadienyl)bor-Verbindungen haben wir kürzlich bereits einige Amin-Addukte vorgestellt⁵⁾. Wir haben diese Arbeiten weitergeführt und berichten hier über die Synthese, die Struktur sowie über physikalische und chemische Eigenschaften von Boronium- und Boreniumsalzen sowie von neutralen Addukten, die wir aus (Pentamethylcyclopentadienyl)borhalogeniden und Stickstoffbasen erhalten haben.

Boronium-Salze

Bei der Umsetzung von Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)boran (1)⁵⁾ mit chelatisierenden Aminen entstehen unter Spaltung der Bor-Chlor-Bindung stabile Boroniumsalze; so bilden sich aus 1 und 2,2'-Bipyridin bzw. 1,10-Phenanthrolin die roten Produkte 2 bzw. 3. Ebenfalls ein Boroniumsalz erhält man bei der Reaktion von Iod(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bor(1+)-tetraiodoborat (4)⁴⁾ mit zwei Äquivalenten Pyridin; hierbei entsteht unter η^5 - η^1 -Umlagerung des Cyclopentadienylsystems das gelbe salzartige Produkt 5.





Die thermisch stabilen Salze **2**, **3** und **5** sind in aprotischen, polaren Solventien wie Dichlormethan und Acetonitril gut löslich. Während **2** und **3** zumindest für kurze Zeit luftstabil sind, ist **5** luftempfindlich.

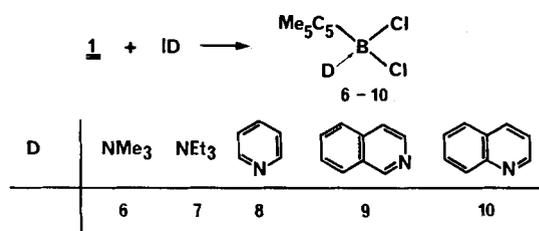
In den ^{11}B -NMR-Spektren von **2** und **3** findet man für das vierfach koordinierte Boratom wie erwartet⁶⁾ ein Resonanzsignal mit geringer Halbwertsbreite bei 7.0 bzw. 6.5 ppm. Im Vergleich zu **2** und **3** ist das Bor-Signal im Kation von **5** aufgrund von Anisotropie-Effekten des Iodatoms um etwa 25 ppm zu höherem Feld verschoben; im Vergleich mit **4** beobachtet man allerdings eine Tieffeldverschiebung von etwa 30 ppm als Folge der erniedrigten Koordinationszahl und der verringerten Abschirmung am Boratom (siehe Tab. 1).

In den ^1H -NMR-Spektren von **2**, **3** und **5** (Tab. 1) tritt wie erwartet eine Entschirmung der Protonen in den Stickstoffbasen beim Vergleich mit den nicht komplexierten Molekülen auf. Im Cyclopentadienyl-Teil der Spektren findet man für die Ring-Methylgruppen nur zwei Signale; die Resonanzen für die Gruppen in 1-, 2- und 5-Stellung sowie diejenigen der Gruppen in 3- und 4-Stellung des Rings fallen zusammen. Sigmatrope Umlagerungen^{5,7)} werden nicht beobachtet.

In den Massenspektren von **3** und **5** fehlen die der jeweiligen Boronium-Ionenmasse entsprechenden Spezies. Eine relativ hohe Intensität besitzen die Fragment-Ionen $\text{Me}_5\text{C}_5\text{BHal}^+$; der Basis-Peak kann jeweils den Stickstoffheterocyclen zugeordnet werden. Der ionische Charakter der beschriebenen Verbindungen ist im Falle von **2** und **3** durch Leitfähigkeitsmessungen belegt.

Neutrale Addukte

Beim Zusammengeben des Dichlorborans **1** mit den Basen Trimethylamin, Triethylamin, Pyridin, Isochinolin und Chinolin in Petrolether entstehen die Addukte **6**⁹⁾, **7**, **8**⁹⁾, **9** und **10**.



Die Verbindungen **6** und **7** fallen in Form farbloser Feststoffe, die Addukte **8**–**10** in Form gelber bzw. roter Kristalle an. Der Komplex **10** konnte nicht in reiner Form isoliert werden, da er sich beim Umkristallisieren (siehe späteres Kapitel) zersetzt. Alle Verbindungen sind weit weniger anfällig gegenüber Oxidation und Hydrolyse als das Boran **1**. Die thermisch stabilen Substanzen besitzen keinen exakten Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich, wie von ähnlichen Boran-Addukten bekannt⁸⁾, über ein größeres Temperaturintervall.

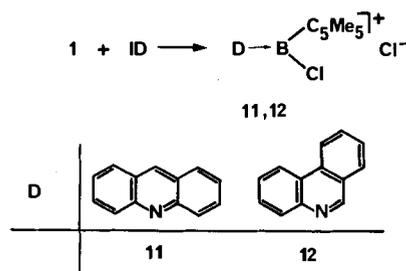
Die ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten von **6**–**10** belegen eindeutig eine Vierfach-Koordination am Boratom (siehe Tab. 1). Entsprechende Resonanzen sind im Vergleich zum Boran **1** um ca. 50 ppm Hochfeld-verschoben. Die Halbhöhenbreite der Signale beträgt bei den aliphatischen Amin-Addukten **6** und **7** ca. 15 Hz, bei den aromatischen Amin-Addukten **8**–**10** 80–115 Hz.

In den ^1H -NMR-Spektren von **6**–**9** beobachtet man wie bei den Addukten **2**, **3** und **5** eine deutliche Entschirmung der Amin-Protonen. Die Resonanzen der Methylgruppen des Cp-Rings erscheinen in den Komplexen **6**, **7** und **9** getrennt für Methylgruppen in 1-, 2,5- und 3,4-Stellung. Im Addukt **8** fallen die Signale der Methylgruppen in 1-, 2- und 5-Stellung wiederum zusammen. Auch bei dieser Verbindungsklasse kann man keine sigmatropen Umlagerungen nachweisen.

In den Massenspektren von **6**–**9** treten die Molekül-Ionen nur mit sehr geringer Intensität auf (ca. 1%). Das entsprechende Amin stellt jeweils den Basispeak dar. Des weiteren beobachtet man das für Me_5C_5 -Element-Systeme charakteristische Fragmentierungsmuster.

Borenium-Salze

Bei der Umsetzung von **1** mit Acridin oder Phenanthridin entstehen orangefarbene Verbindungen, die in unpolaren, aprotischen Solventien schwer löslich sind. ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchungen in Dichlormethan-Lösung zeigen, daß weder Boronium-Salze noch neutrale Komplexe, sondern die Borenium-Salze **11** bzw. **12** vorliegen. Offen-



sichtlich entscheidet die Raumerfüllung der aromatischen Stickstoffbasen, ob in der Reaktion mit **1** die Bildung von neutralen Komplexen oder von Borenium-Salzen bevorzugt ist.

Mit Hilfe der ^{11}B -Kernresonanz kann eindeutig zwischen neutralen Addukten mit vierfach koordiniertem Boratom und Borenium-Kationen mit dreifach koordiniertem Bor unterschieden werden. So beobachtet man im ersten Fall Resonanzsignale im Bereich um 0 bis 10 ppm mit geringer Halbhöhenbreite, im zweiten Fall Signale zwischen 25 und 50 ppm mit großer Halbhöhenbreite³⁾. In den Verbindungen **11** und **12** findet man das ^{11}B -Signal bei 32.8 bzw. 30.9 ppm mit einer Halbhöhenbreite von 158 bzw. 155 Hz, was für das Vorliegen von Borenium-Salzen in Lösung spricht. Die Struktur der Verbindungen **11** und **12** im Festkörper ist nicht näher untersucht worden. In polaren, aprotischen Solventien wie Dichlormethan, Nitromethan und Acetonitril zersetzen sich **11** und **12** sehr schnell (siehe Kapitel „Solvolysen“), so daß diese NMR-spektroskopisch nicht weiter charakterisiert werden konnten. Vergleichbare Borenium-Salze des Typs $\text{D} \rightarrow \text{BHal}_2^{1+} \text{X}^-$ werden in der Literatur als nicht isolierbare, reaktive Spezies beschrieben^{3,9)}.

Tab. 1. ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **2**, **3**, **5**–**16**

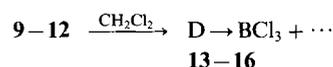
Verb.	^{11}B -NMR (in CH_2Cl_2)	^1H -NMR (in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$)
<u>2</u>	7.0 ^{a)}	1.29 (s, 9H), 1.68 (s, 6H) 8.05 – 9.00 (m, 8H) ^{a)}
<u>3</u>	6.5 ^{a)}	1.34 (s, 9H), 1.70 (s, 6H) 7.20 – 8.50 (m, 8H) ^{a)}
<u>5</u>	-19.1 ^{b)}	1.42 (s, 9H), 1.60 (s, 6H) 7.50 – 8.59 (m, 10H)
<u>6</u>	5.1	1.22 (s, 3H), 1.85 (s, 6H) 2.07 (s, 6H), 2.75 (s, 9H)
<u>7</u>	9.8	1.18 (s, 3H), 1.81 (s, 6H) 2.05 (s, 6H), 1.44 (t, 9H, J=7Hz)
<u>8</u>	10.9 ^{c)}	3.32 (q, 6H, J=7Hz) 1.35 (s, 9H), 2.02 (s, 6H) 7.22 – 8.62 (m, 5H)
<u>9</u>	11.8 ^{d)}	1.12 (s, 6H), 1.41 (s, 3H) 2.10 (s, 6H), 7.35 – 8.56 (m, 7H)
<u>10</u>	11.1 ^{e)}	
<u>11</u>	32.8 ^{f)}	
<u>12</u>	30.9 ^{g)}	
<u>13</u>	8.3	7.65 – 9.43 (m, 7H)
<u>14</u>	8.4	7.69 – 9.43 (m, 7H)
<u>15</u>	7.1 ^{h)}	7.97 – 9.92 (m, 9H)
<u>16</u>	8.4 ⁱ⁾	8.00 – 9.99 (m, 9H)

^{a)} In $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{NH}_2$. – ^{b)} In $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$. – ^{c)} $h_{1/2}$ 80 Hz. – ^{d)} $h_{1/2}$ 95 Hz. – ^{e)} $h_{1/2}$ 105 Hz. – ^{f)} $h_{1/2}$ 158 Hz. – ^{g)} $h_{1/2}$ 155 Hz. – ^{h)} $h_{1/2}$ 23 Hz. – ⁱ⁾ $h_{1/2}$ 25 Hz.

Solvolysen

Einige der aus **1** und Stickstoffbasen dargestellten Addukte sind unbeständig gegenüber dem Lösungsmittel Dichlormethan. Mit den Verbindungen **9**–**12** werden Zersetzungsreaktionen beobachtet, bei welchen die Komplexe

13–**16** aus Bortrichlorid und dem jeweiligen Amin als einzig identifizierbare Produkte erhalten werden.



D	Isochinolin	Chinolin	Acridin	Phenanthridin
	13	14	15	16

Die Addukte **2**, **3**, **5**, **6**, **7** und **8** sind unzersetzt in Dichlormethan löslich und nach unserer Erfahrung in Lösung unbegrenzt haltbar. Das Isochinolin-Addukt **9** kann man zwar noch aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisieren, in reiner Dichlormethan-Lösung findet jedoch eine langsame Zersetzung zu **13** statt. Das Chinolin-Addukt **10** kann in Lösung noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, es zersetzt sich jedoch innerhalb von Minuten unter Bildung von **14**. Auch die Verbindungen **11** und **12** zersetzen sich in Lösung sehr schnell, wobei die Addukte **15** und **16** entstehen.

Solvolysereaktionen von (Methylthio)boran-Addukten mit chlorierten Kohlenwasserstoffen sind beschrieben^{10,11)}. Auch Halogen-Austausch-Reaktionen unter Beteiligung von Chlor aus Dichlormethan und Brom aus Bromboran-Addukten sind bekannt³⁾. In den hier beschriebenen Fällen wird bei der Solvolyse eine Bor-Kohlenstoff-Bindung gespalten und ein Chloratom aus dem Lösungsmittel übertragen.

Farbphänomene

Die hier beschriebenen Komplexe mit aromatischen Aminen als Liganden besitzen eine intensive gelbe bis tiefrote Farbe und zeigen darüber hinaus ein auffälliges Lumineszenzverhalten. Dieses soll für die Komplexe **8** und **9** beispielhaft erläutert werden.

Tab. 2. Absorptions- und Emissionsbanden der Addukte **8** und **9** (zum Vergleich sind die Werte der freien Basen in Klammern angegeben)

	UV-Spektrum (nm) ^{a)}	Fluoreszenzspektrum (nm) ^{a)}
8	270 ^{b)} (270 ^{c)})	510 ^{f)} ; 420 ^{g)} (420)
9	290 ^{d)} (290 ^{e)})	570 ^{f)} ; 370 ^{g)} (370)

^{a)} In CH_2Cl_2 . – ^{b)} $\epsilon = 26700$. – ^{c)} $\epsilon = 26050$. – ^{d)} $\epsilon = 28300$. – ^{e)} $\epsilon = 27900$. – ^{f)} Strukturlose Bande. – ^{g)} Nur bei geringer Addukt-Konzentration.

UV/VIS-Spektren zeigen, daß die Farbigekeit der Komplexe nicht auf einem Absorptionsvorgang beruht (Tab. 2); in den Absorptionsspektren findet man neben einer Bande, die für die freien Basen charakteristisch ist, keine zusätzlichen Banden. Dagegen zeigen die Emissionsspektren der Komplexe jeweils eine Bande, die im Vergleich zu derjenigen für die freie Base deutlich bathochrom verschoben ist (Tab. 2). Die Fluoreszenz der freien Base läßt sich nur bei geringen Komplex-Konzentrationen nachweisen, bei höheren Konzentrationen verschwindet diese völlig (siehe Abb. 1). Aufgrund der spektroskopischen Befunde muß in den hier betrachteten Komplexen eine Exciplex- oder Excimer-

Konzentration von **8** :
 a = $3.4 \cdot 10^{-5}$ mol/l
 b = $9.2 \cdot 10^{-5}$ mol/l
 c = $5.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l
 d = $3.4 \cdot 10^{-3}$ mol/l

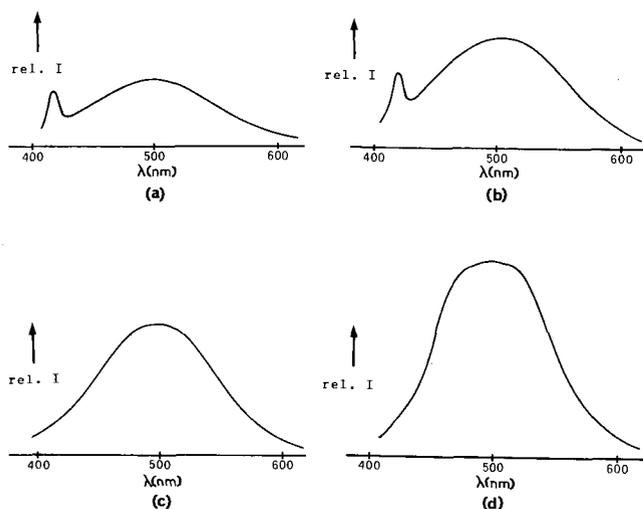
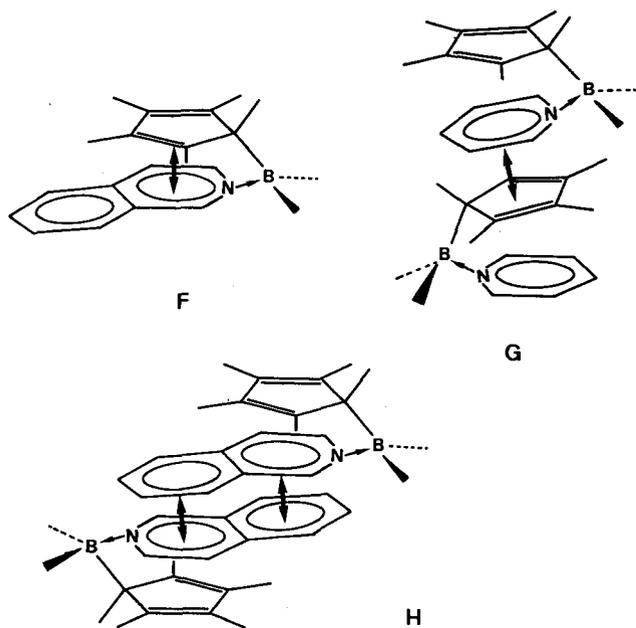


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit des Emissionsspektrums von **8**

Bildung¹²⁾ diskutiert werden. Zwischen den denkbaren intra- (F) bzw. intermolekularen (G) Exciplexen und dem intermolekularen Excimer H kann anhand der spektroskopischen Untersuchungen nicht eindeutig unterschieden werden. Konzentrationsabhängige Messungen legen in Dichlormethan-Lösung jedoch intermolekulare Wechselwirkungen der Art G oder H nahe.



In Dichlormethan-Lösungen von **8** und **9** haben wir in einigen Fällen das Verschwinden der Fluoreszenz beobachtet, wobei ¹¹B-NMR-spektroskopisch keine strukturellen Veränderungen nachzuweisen waren. Ein derartiges Relaxationsverhalten spricht ebenfalls für das Vorliegen von Sy-

stemen des Typs F, G oder H; auch ein Quenchen der Fluoreszenz durch Sauerstoff ist denkbar.

Die beobachtete Farbvertiefung der Komplexe **8** und **9** beim Übergang von Toluol zu Dichlormethan als Lösungsmittel ist charakteristisch für Exciplexe. Eine strukturelle Veränderung der Systeme durch Ausbildung von Photodimeren oder anderer Photoreaktionsprodukte war in keinem Fall nachzuweisen.

Röntgenstrukturanalysen der Addukte **8** und **9**

Bei vielen aromatischen Systemen findet man Excimere bzw. Exciplexe nicht nur in Lösung, sondern auch im festen Zustand¹²⁾. Um das Vorliegen derartiger Komplexe im Falle der Amin-Addukte von (Pentamethylcyclopentadienyl)borhalogeniden zu untermauern, haben wir von den Addukten **8** und **9** Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Einkristalle wurden durch Umkristallisieren aus Dichlormethan-Lösungen niedriger Konzentration bei -40°C erhalten. Die wich-

Tab. 3. Daten zur Kristallstruktur von **8** und **9**^{a)}

Verbindung	8	9
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{BCl}_2\text{N}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BCl}_2\text{N}$
Molmasse	296.3	346.09
a, pm	1530.4 (3)	896.5 (6)
b, pm	1195.6 (6)	1409.0 (3)
c, pm	890.8 (5)	1473.2 (8)
β , °	104.40 (5)	102.48 (4)
$V, 10^6 \text{ pm}^3$	1578.69	1816.95
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
$d_c, \text{ g/cm}^{-3}$	1.245	1.265
Z	4	4
$\mu \text{ cm}^{-1}$	3.970	3.546
Strahlung, pm	$\text{Mo-K}_\alpha = 71.069$	$\text{Mo-K}_\alpha = 71.069$
Minimale Transmission	92.18 %	96.78 %
Maximale Transmission	99.85 %	99.54 %
F(000)	624	728
$\theta \text{ min/max}$	$1.5\text{--}23.0^\circ$	$1.5\text{--}25.0^\circ$
gemessene Reflexe	2477	3461
unabh., beob. Reflexe	2192	3187
Absorptionskorrektur	Empabs	Empabs
Anzahl der verf. Param.	252	296
Größte Elektronend. $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	0.1784	0.2532
R	0.0398	0.0421
R_w	0.0398	0.0421

^{a)} Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52452, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

tigsten kristallographischen Daten sind in den Tabellen 3–7 zusammengefaßt, die Molekülstrukturen sind in den Abbildungen 2 und 3 wiedergegeben.

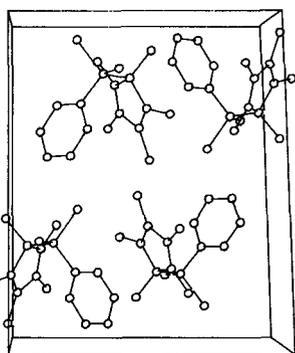
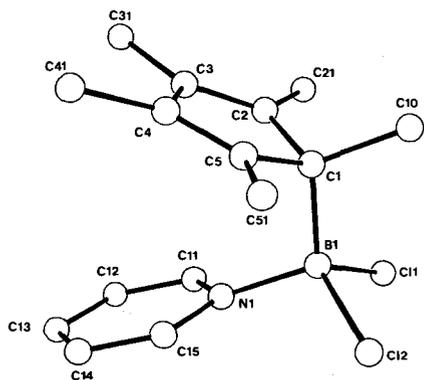


Abb. 2. Molekül- und Kristallstruktur von 8

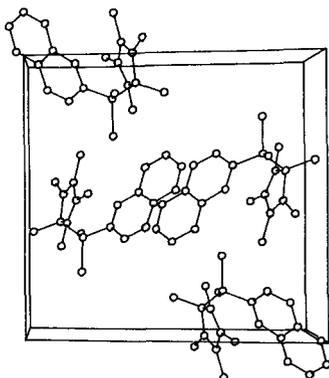
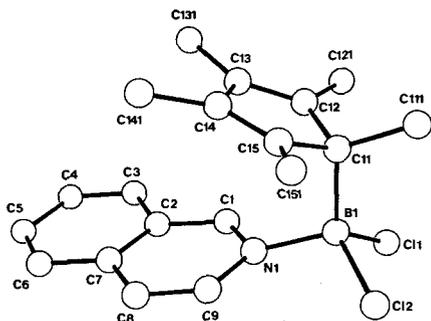


Abb. 3. Molekül- und Kristallstruktur von 9

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) von 8

	x	y	z	U_{eq}
C1(1)	6845(1)	1076(1)	1900(1)	72(1)
C1(2)	5926(1)	2507(1)	3756(1)	80(1)
B(1)	6940(3)	1602(4)	3906(5)	50(2)
C(1)	7041(2)	613(3)	5193(4)	47(1)
C(10)	6226(3)	-185(5)	4751(6)	71(2)
C(2)	7930(2)	4(3)	5337(4)	48(2)
C(21)	8123(5)	-779(5)	4152(7)	75(2)
C(3)	8490(2)	242(4)	6726(4)	53(2)
C(31)	9453(3)	-135(6)	7325(9)	83(3)
C(4)	8022(3)	936(3)	7621(4)	53(2)
C(41)	8459(5)	1332(6)	9236(6)	84(3)
C(5)	7172(3)	1116(3)	6789(4)	50(2)
C(51)	6449(4)	1711(6)	7351(7)	79(3)
N(1)	7808(2)	2405(3)	4350(3)	47(1)
C(11)	8549(3)	2177(4)	3875(6)	69(2)
C(12)	9334(3)	2777(5)	4403(9)	95(3)
C(13)	9363(4)	3618(5)	5431(8)	97(3)
C(14)	8603(5)	3861(5)	5911(6)	92(3)
C(15)	7839(4)	3248(4)	5360(5)	67(2)

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) von 9

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	9558(1)	1393(1)	3069(1)	67(1)
C(2)	12003(1)	2814(1)	3051(1)	74(1)
B(1)	11608(4)	1502(3)	3016(3)	48(2)
N(1)	11786(3)	1112(2)	2024(2)	42(1)
C(1)	11209(3)	267(2)	1749(2)	43(2)
C(2)	11549(3)	-220(2)	984(2)	45(2)
C(3)	10957(4)	-1136(2)	731(3)	58(2)
C(4)	11325(5)	-1580(3)	-15(3)	74(2)
C(5)	12261(5)	-1139(4)	-528(3)	81(3)
C(6)	12846(5)	-262(3)	-300(3)	68(2)
C(7)	12521(4)	219(2)	477(2)	51(2)
C(8)	13088(4)	1130(3)	772(2)	58(2)
C(9)	12739(4)	1538(2)	1525(2)	53(2)
C(11)	12786(3)	907(2)	3830(2)	45(2)
C(111)	12738(6)	1281(4)	4802(3)	74(3)
C(12)	12406(3)	-137(2)	3722(2)	46(2)
C(121)	11104(6)	-604(4)	4030(4)	73(3)
C(13)	13462(4)	-575(2)	3353(2)	48(2)
C(131)	13479(7)	-1607(3)	3093(4)	83(3)
C(14)	14655(4)	91(3)	3255(2)	53(2)
C(141)	15994(6)	-158(6)	2838(4)	93(4)
C(15)	14343(3)	936(2)	3591(2)	53(2)
C(151)	15390(6)	1786(4)	3778(6)	92(3)

In beiden Strukturen findet man einen für koordinative Bor-Stickstoff-Bindungen charakteristischen B–N-Abstand von 160.6 (in 8) bzw. 160.1 pm (in 9). Die Bor-Chlor-Abstände sind mit 186.5 und 187.0 pm in 8 bzw. 186.2 und 188.0 pm in 9 relativ lang, verglichen mit Abständen in anderen tetraedrisch koordinierten Borverbindungen (ca. 180 pm). Es deutet sich hier eine signifikante Schwächung dieser Bindungen an, die bei den Addukten 11 und 12 schließlich zu einer heterolytischen B–Cl-Bindungsspaltung und zur Bildung von Borenum-Salzen führt.

Im Zusammenhang mit der diskutierten Exciplex-(Excimer-)Bildung ist die Orientierung der aromatischen Amine und der Cyclopentadienylringe im Kristall von Interesse. Wie die Abbildungen 2 und 3 zeigen, sind in beiden Komplexen die Molekülebenen des Heterocyclus und des Cyclopentadienylsystems übereinander angeordnet. Sie stehen nicht koplanar zueinander, vielmehr schließen sie in beiden Komplexen einen Winkel von ca. 40° ein. Zusätzlich kommt es zu einer leichten Drehung des Amin-Liganden um die jeweilige B1–N1-Achse. Diese Verdrillung manifestiert sich durch die unterschiedlich langen (nicht-bindenden) intramolekularen Abstände der Atome C4–C15 (339.0 pm) und C3–C11 (345.3 pm) im Addukt 8 bzw. C1–C12 (292.9 pm) und C9–C15 (318.8 pm) im Addukt 9.

Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) sowie nicht-bindende intramolekulare Abstände (pm) in **8**

Bindungslängen (intramolekular)			
B(1)-Cl(1)	186.5(6)	C(2)-C(21)	149.4(7)
B(1)-Cl(2)	187.0(6)	C(3)-C(4)	145.5(6)
B(1)-C(1)	162.7(7)	C(3)-C(31)	150.7(8)
B(1)-N(1)	160.6(7)	C(4)-C(5)	134.6(6)
N(1)-C(11)	133.4(6)	C(4)-C(41)	150.4(8)
N(1)-C(15)	134.3(6)	C(5)-C(51)	150.1(8)
C(1)-C(10)	154.2(7)	C(11)-C(12)	137.8(7)
C(1)-C(2)	152.1(7)	C(12)-C(13)	135.4(9)
C(1)-C(5)	151.1(7)	C(13)-C(14)	136.6(9)
C(2)-C(3)	134.8(6)	C(14)-C(15)	136.5(8)
Bindungswinkel			
C(1)-B(1)-Cl(1)	113.7(4)	C(21)-C(2)-C(1)	124.7(5)
N(1)-B(1)-Cl(1)	107.5(3)	C(3)-C(2)-C(21)	126.1(5)
N(1)-B(1)-C(1)	109.5(4)	C(3)-C(2)-C(1)	109.1(4)
Cl(2)-B(1)-Cl(1)	105.1(3)	C(4)-C(3)-C(31)	123.2(5)
C(1)-B(1)-Cl(2)	113.7(3)	C(4)-C(3)-C(2)	109.7(4)
N(1)-B(1)-Cl(2)	107.0(4)	C(31)-C(3)-C(2)	127.1(5)
C(11)-N(1)-B(1)	121.0(4)	C(5)-C(4)-C(3)	109.2(4)
C(15)-N(1)-C(11)	118.3(5)	C(41)-C(4)-C(3)	122.8(5)
C(15)-N(1)-B(1)	120.2(4)	C(5)-C(4)-C(41)	128.0(5)
C(10)-C(1)-B(1)	109.9(4)	C(4)-C(5)-C(1)	109.8(4)
C(2)-C(1)-C(10)	112.1(4)	C(51)-C(5)-C(4)	125.7(5)
C(5)-C(1)-C(10)	113.3(4)	C(51)-C(5)-C(1)	124.5(5)
C(2)-C(1)-B(1)	109.4(4)	C(12)-C(11)-N(1)	121.6(6)
C(5)-C(1)-B(1)	109.9(4)	C(14)-C(13)-C(12)	118.9(6)
C(5)-C(1)-C(2)	101.8(4)	C(15)-C(14)-C(13)	119.6(7)
		C(14)-C(15)-N(1)	121.9(6)
Abstände			
C(1)-C(11)	339.8	C(3)-N(1)	334.0
C(1)-C(15)	336.8	C(4)-C(15)	339.0
C(2)-C(11)	315.5	C(5)-C(15)	313.1
C(2)-N(1)	299.4	C(5)-N(1)	301.5
C(3)-C(11)	345.3		

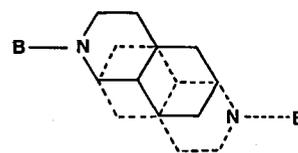


Abb. 4. Anordnung der Isochinolin-Einheiten benachbarter Moleküle in **9**

Tab. 7. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) sowie nicht-bindende intramolekulare Abstände (pm) in **9**

Bindungslängen (intramolekular)			
B(1)-Cl(1)	186.2(6)	C(8)-C(9)	134.5(5)
B(1)-Cl(2)	188.0(6)	C(9)-N(1)	137.9(5)
B(1)-N(1)	160.1(6)	C(11)-C(12)	151.1(6)
B(1)-C(11)	164.6(7)	C(11)-C(15)	151.2(6)
C(1)-N(1)	132.6(5)	C(11)-C(111)	153.6(7)
C(1)-C(2)	140.7(5)	C(12)-C(13)	134.1(5)
C(2)-C(3)	141.4(5)	C(12)-C(121)	149.3(6)
C(2)-C(7)	140.9(5)	C(13)-C(14)	145.4(5)
C(3)-C(4)	136.5(6)	C(13)-C(131)	150.5(7)
C(4)-C(5)	139.2(7)	C(14)-C(15)	134.2(5)
C(5)-C(6)	135.6(7)	C(14)-C(141)	150.4(7)
C(6)-C(7)	141.3(6)	C(15)-C(151)	151.0(7)
C(7)-C(8)	141.3(6)		
Bindungswinkel			
Cl(1)-B(1)-Cl(2)	105.2(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.7(4)
N(1)-B(1)-Cl(1)	107.7(3)	C(8)-C(9)-N(1)	122.3(4)
N(1)-B(1)-Cl(2)	107.9(3)	C(111)-C(11)-B(1)	111.2(4)
C(11)-B(1)-Cl(1)	114.2(3)	C(12)-C(11)-B(1)	108.9(3)
C(11)-B(1)-Cl(2)	113.1(3)	C(12)-C(11)-C(111)	112.4(4)
C(11)-B(1)-N(1)	108.4(3)	C(15)-C(11)-B(1)	107.2(3)
C(1)-N(1)-B(1)	118.5(3)	C(15)-C(11)-C(111)	114.9(4)
C(9)-N(1)-B(1)	122.1(3)	C(15)-C(11)-C(12)	101.6(3)
C(9)-N(1)-C(1)	118.3(4)	C(121)-C(12)-C(11)	124.8(4)
C(2)-C(1)-N(1)	123.0(4)	C(13)-C(12)-C(11)	109.2(4)
C(3)-C(2)-C(1)	121.5(4)	C(13)-C(12)-C(121)	125.9(4)
C(7)-C(2)-C(1)	118.5(4)	C(131)-C(13)-C(12)	126.6(5)
C(7)-C(2)-C(3)	120.0(4)	C(14)-C(13)-C(12)	110.0(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.3(5)	C(14)-C(13)-C(131)	123.4(5)
C(5)-C(4)-C(3)	120.8(5)	C(141)-C(14)-C(13)	124.0(5)
C(6)-C(5)-C(4)	121.2(5)	C(15)-C(14)-C(13)	108.7(4)
C(7)-C(6)-C(5)	120.1(5)	C(15)-C(14)-C(141)	127.3(5)
C(6)-C(7)-C(2)	118.6(4)	C(14)-C(15)-C(11)	109.8(4)
C(8)-C(7)-C(2)	117.2(4)	C(151)-C(15)-C(11)	123.2(5)
C(8)-C(7)-C(6)	124.2(4)	C(151)-C(15)-C(14)	126.9(5)

Wie Abb. 2 zeigt, sind im Komplex **8** auch die Cyclopentadienyl- und Pyridinebenen benachbarter Moleküleinheiten übereinander angeordnet. Die Abstände zwischen den beiden Ringen liegen im Bereich von 340 bis 345 pm. Dagegen findet man im Komplex **9** (Abb. 3) keine derartige Orientierung. Vielmehr stehen hier benachbarte Isochinolin-Ringe im Abstand von 346–349 pm in einer Anordnung übereinander, wie sie in Abb. 4 in der Aufsicht dargestellt ist.

Tab. 7 (Fortsetzung)

<u>Intramolekular</u>			
B(1)-C(12)	257.0	N(1)-C(15)	289.2
B(1)-C(13)	335.0	C(1)-C(11)	321.6
B(1)-C(14)	333.5	C(1)-C(12)	292.9
B(1)-C(15)	254.4	C(1)-C(13)	300.1
N(1)-C(11)	263.4	C(1)-C(14)	340.1
N(1)-C(12)	301.1	C(9)-C(14)	342.2
N(1)-C(13)	323.6	C(9)-C(15)	318.8
N(1)-C(14)	315.6		
<u>Intermolekular</u>			
C(1b)-C(5)		346.5	
C(3b)-C(7)		348.7	

Die röntgenographischen Befunde zeigen, daß in beiden Addukten intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Cyclopentadienyl- und aromatischen Ringen möglich sind. Die mittleren Abstände zwischen den jeweils nicht koplanar angeordneten Ringen liegen in einem für Exciplexe charakteristischen Bereich (um 350 ppm). Die Verdrillung der Ringe führt augenscheinlich zu einer energetisch günstigeren Konformation der Addukte; sie widerspricht nicht der Exciplex-Theorie; die fehlende Koplanarität der wechselwirkenden Systeme schließt eine intramolekulare Exciplex-Bildung nicht aus¹²⁾. Aber auch intermolekulare Wechselwirkungen sind nach den Kristallstrukturdaten denkbar. Hierfür sprechen die Anordnung benachbarter Cyclopentadienyl- und Pyridin-Einheiten in **8** (intermolekularer Exciplex) bzw. benachbarter Isochinolin-Einheiten in **9** (intermolekulares Excimer). Eine eindeutige Unterscheidung zwischen intra- und intermolekularen Wechselwirkungen in **8** und **9** kann für den festen Zustand mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen jedoch nicht getroffen werden. Was die Verhältnisse in Lösung anbetrifft, so sprechen konzentrationsabhängige Fluoreszenzmessungen eher für intermolekulare Wechselwirkungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet.

Elementaranalysen: Mikrolaboratorium der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld und Mikroanalytisches Laboratorium Beller, 3400 Göttingen. — Schmelzpunktbestimmungen: Büchi 510 (capillary melting point apparatus), in abgeschmolzenen Kapillaren. — Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 μ A Emission). — UV-Spektren: Beckman, Spectrophotometer Acta M IV. — Fluoreszenzspektren: Farrand Spectrofluorometer 801. — Kernreso-

nanzspektren: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz), Bruker AM 300 (300 MHz), chemische Verschiebungen in ppm, positives Vorzeichen für Verschiebung zu niedrigeren Feldstärken. ¹H-NMR: TMS ext. Standard; ¹¹B-NMR: BF₃—OEt₂ ext. Standard.

Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)boran (1): In Abänderung der Literaturvorschrift⁵⁾ wird als Alkylierungsmittel Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)silan¹³⁾ anstelle von Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)german¹⁴⁾ eingesetzt. Die Ausbeute an **1** wird auf 92% gesteigert. Analytische und spektroskopische Daten übereinstimmend mit Literaturwerten.

(2,2'-Bipyridin)chlor(pentamethylcyclopentadienyl)boroniumchlorid (2) (Tab. 1): Zu einer Lösung von 1.10 g (5.1 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren eine Lösung von 0.85 g (5.1 mmol) 2,2'-Bipyridin in 20 ml Dichlormethan. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel entfernt und der rote Rückstand mit 20 ml Petrolether (30–70°C) gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (30–70°C)/Dichlormethan erhält man **2** als rotes, feinkristallines Produkt. Schmp. 160°C (Zers.), Ausb. 0.42 g (22%). — Äquivalentleitfähigkeit (Acetonitril): 133 cm² Ω^{-1} mol⁻¹ (2.34 · 10⁻⁶ mol l⁻¹).

C₂₀H₂₃BCl₂N₂ (373.1) Ber. C 64.38 H 6.21 N 7.51
Gef. C 64.20 H 6.10 N 7.34

Chlor(pentamethylcyclopentadienyl(phenanthrolin)boroniumchlorid (3) (Tab. 1): Versuchsdurchführung analog zu **2**; 1.07 g (4.9 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan, 0.89 g (4.9 mmol) Phenanthrolin. Schmp. 180°C (Zers.), Ausb. 0.37 g (19%). — Äquivalentleitfähigkeit (Acetonitril): 154 cm² Ω^{-1} mol⁻¹ (1.45 · 10⁻⁵ mol l⁻¹). — MS: *m/z* (%) = 181 (Me₅C₅BCl⁺, 17); 180 (C₁₂H₈H₂⁺, 100), 119 ([Me₄C₅—H]⁺, 5); 105 (Me₅C₅⁺, 2).

C₂₂H₂₃BCl₂N₂ (397.2) Ber. C 66.58 H 5.84 N 7.06
Gef.¹⁵⁾ C 67.03 H 5.66 N 7.48

Iod(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)bor(1+)-tetraiodoborat (4): In Abänderung der Literaturvorschrift⁴⁾ wird anstelle von Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)german¹⁴⁾ Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)silan¹³⁾ eingesetzt; Ausb. 88%. Analytische und spektroskopische Daten von **4** stimmen mit Literaturdaten überein.

Iod(pentamethylcyclopentadienyl)bis(pyridin)boronium-tetraiodoborat (5) (Tab. 1): Zu einer Lösung von 1.00 g (1.3 mmol) **4** in 20 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren eine Lösung von 0.22 g (2.6 mmol) Pyridin in 5 ml Dichlormethan. Der langsam ausfallende gelbe Niederschlag wird nach 24 h abgetrennt und aus Dichlormethan/Acetonitril umkristallisiert, wobei man **5** als gelbes, an der Luft rauchendes Pulver erhält. — Schmp. 100°C (Zers.), Ausb. 0.28 g (23%). — MS: *m/z* (%) = 392 (BI₃⁺, 7); 344 (H₅C₅NBI₂⁺, 11); 273 (Me₅C₅BI⁺, 5); 127 (I⁺, 28); 79 (H₅C₅N⁺, 100%).

C₂₀H₂₅B₂I₅N₂ (949.5) Ber. C 25.30 H 2.65 I 66.80 N 2.95
Gef.¹⁵⁾ C 23.90 H 2.43 I 64.9 N 3.21

Triethylamin-Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)boran (7) (Tab. 1): Zu einer Lösung von 2.14 g (9.9 mmol) **1** in 50 ml Petrolether (30–70°C) gibt man bei –20°C unter Rühren eine Lösung von 1.00 g (9.9 mmol) Triethylamin in 10 ml Petrolether (30–70°C). Der sofort ausfallende Niederschlag wird abgetrennt und aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert. Schmp. 140°C (Zers.), Ausb. 2.01 g (64%).

C₁₆H₃₀BCl₂N (318.1) Ber. C 60.37 H 9.51 N 4.40
Gef.¹⁵⁾ C 59.23 H 9.24 N 4.60
Molmasse 317 (MS)

Isochinolin-Dichlor (pentamethylcyclopentadienyl) boran (9) (Tab. 1): Versuchsdurchführung analog zu **8**; 1,00 g (4.9 mmol) **1**, 0.64 g (4.9 mmol) Isochinolin, orangefarbene Kristalle. Schmp. 148°C (Zers.), Ausb. 0.70 g (41%).

$C_{19}H_{22}BCl_2N$ (346.1) Ber. C 65.90 H 6.41 N 4.05
Gef.¹⁵⁾ C 64.95 H 6.60 N 3.81
Molmasse 345 (MS)

Chinolin-Dichlor (pentamethylcyclopentadienyl) boran (10) (Tab. 1): Versuchsdurchführung analog zu **8**; 0.88 g (4.1 mmol) **1**, 0.52 g (4.1 mmol) Chinolin, roter Niederschlag aus Petrolether (30–70°C), der sich beim Umkristallisieren aus Dichlormethan zu **14** zersetzt.

Isochinolin-Trichlorboran (13), *Chinolin-Trichlorboran (14)*, *Acridin-Trichlorboran (15)* und *Phenanthridin-Trichlorboran (16)* (Tab. 1 und 8).

Tab. 8. Daten zu den Verbindungen **13–16**

I g (mmol) Amin g (mmol)	Schmp. °C (Zers.) Ausb. g (%)	Summen- formel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	N	
			Ber. Gef. ¹⁵⁾			
13	1.00(4.9)	124	$C_9H_7BCl_3N$	43.85	2.86	5.68
	0.64(4.9)	0.66(68)	(246.3)	42.96	2.64	5.54
14	0.88(4.1)	114	$C_9H_7BCl_3N$	43.85	2.86	5.68
	0.52(4.1)	0.83(83)	(246.3)	44.21	3.15	5.43
15	2.00(9.8)	185	$C_{13}H_9BCl_3N$	52.64	3.06	4.73
	1.65(9.8)	2.07(76)	(296.3)	51.88	3.29	4.49
16	2.00(9.8)	173	$C_{13}H_9BCl_3N$	52.64	3.06	4.73
	1.65(9.8)	2.13(78)	(296.3)	52.07	3.19	4.51

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von **1** in 50 ml Petrolether (30–70°C) gibt man jeweils eine Lösung bzw. Suspension des entsprechendenamins in 30 ml Petrolether (30–70°C). Nach 24 h werden die ausgefallenen farbigen Addukte abgetrennt. Beim Versuch der Umkristallisation aus Dichlormethan oder im Falle von **9** und **11** nach 24 stündiger Reaktion in Dichlormethan bei Raum-

temp. zersetzen sich die Addukte unter Entfärbung zu den Bortrichlorid-Addukten **13–16**, die nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. und Kristallisation des verbleibenden Rückstandes aus Dichlormethan/Petrolether (30–70°C) in Reinsubstanz erhalten werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 60828-63-9 / **2:** 107939-86-6 / **3:** 107939-87-7 / **4:** 106947-85-7 / **5:** 106947-83-5 / **6:** 60828-65-1 / **7:** 107939-88-8 / **8:** 71245-48-2 / **9:** 106947-81-3 / **10:** 107939-89-9 / **11:** 107939-90-2 / **12:** 107939-91-3 / **13:** 107939-92-4 / **14:** 92270-10-5 / **15:** 107939-93-5 / **16:** 107939-94-6 / 2,2'-Bipyridin: 366-18-7 / Phenanthrolin: 66-71-7 / Isochinolin: 119-65-3 / Chinolin: 91-22-5 / Acridin: 260-94-6 / Phenanthridin: 229-87-8

- ¹⁾ ^{1a)} S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 8, 12, 15. — ^{1b)} R. D. Schulz, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 4.
²⁾ H. Nöth, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **32** (1984) 956.
³⁾ P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **85** (1985) 399.
⁴⁾ P. Jutzi, A. Seufert, W. Buchner, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2488.
⁵⁾ P. Jutzi, A. Seufert, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2481.
⁶⁾ N. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York 1978.
⁷⁾ P. Jutzi, B. Krato, M. Hursthouse, A. J. Howes, *Chem. Ber.* **120** (1987) 565.
⁸⁾ J. D. Odom in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, 5.1, S. 298, Pergamon Press Oxford, 1982.
⁹⁾ G. E. Ryschkewitsch, J. W. Wiggins, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1790.
¹⁰⁾ ^{10a)} B. M. Mikhailov, T. A. Shcheoleva, V. D. Sheludykov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1963**, 816. — ^{10b)} V. D. Sheludykov, T. A. Shcheoleva, B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1964**, 632.
¹¹⁾ H. Nöth, U. Schuchardt, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3104.
¹²⁾ M. Gordon, W. R. Ware in *The Exciplex*, Academic Press, New York 1975, und dort zitierte Literatur.
¹³⁾ P. Jutzi, H. Saleske, D. Nadler, *J. Organomet. Chem.* **118** (1976) C8.
¹⁴⁾ A. Davison, P. E. Rakita, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 289.
¹⁵⁾ Erfahrungsgemäß liefern die Kohlenstoff-Analysen zum Teil wenig brauchbare Werte; siehe hierzu Lit.⁷⁾

[27/87]