

Derivate des Borols, XVI<sup>1)</sup>

**Bis(borol)nickel-Komplexe<sup>2)</sup>**

Gerhard E. Herberich\*, Ulli Englert, Martin Hostalek und Ralf Laven

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

Eingegangen am 7. Mai 1990

**Key Words:** (Borole)nickel complexes / Nucleophilic substitution at boron / 1*H*-Borole / Dihydro-1*H*-borole-diide

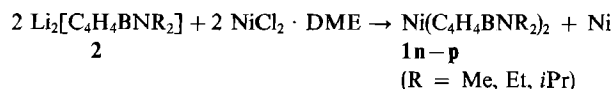
**Derivatives of Borole, XVI<sup>1)</sup>. – Bis(borole)nickel Complexes<sup>2)</sup>**

The dilithium 1-(dialkylamino)dihydroborole-diides  $\text{Li}_2[\text{C}_4\text{H}_4\text{-BNR}_2]$  (**2a, b**; R = Me, Et) react with  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$  to give bis(borole)nickel complexes  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNR}_2)_2$ . Nucleophilic substitution reactions are used to produce a large variety of derivatives  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BR})_2$  **1** (e.g. R = H, *t*Bu, F, Cl, Br, I, OH, OMe). Treatment of  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BCl})_2$  (**1g**) with  $\text{LiO}(\text{CH}_2)_3\text{OLi}$  in THF produces a polymer and a dinuclear complex  $\langle \mu\text{-}\{\eta^5\text{-}[(\text{CH}_2)_3(\text{OBC}_4\text{H}_4)_2]\} \rangle_2\text{Ni}_2$  (**3**) which crystallizes from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as solvate **3** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The complexes **1g** and **3** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  are characterized by X-ray diffraction work. Barriers to internal

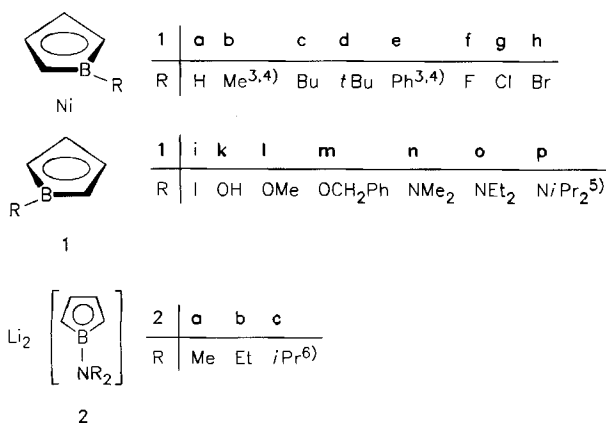
ring-ring rotation are measured by variable-temperature NMR spectroscopy. The B–H bond of  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BH})_2$  (**1a**) is remarkably inert and does not react with  $\text{H}_2\text{O}$  or with carboxylic acids in THF at room temperature. With PhCHO slow formation of the benzyloxy compound  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BOCH}_2\text{Ph})_2$  (**1m**) is observed at 100°C. For typical complexes such as the phenyl derivative **1e** cyclic voltammetry in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  reveals an irreversible oxidation at 1.32 and a quasi-reversible reduction at –1.37 V vs. SCE.

Bis(1*H*-borol)nickel-Komplexe **1** und insbesondere deren Grundkörper **1a** sind isoelektronisch mit Ferrocen. Wir haben bereits früher das Methyl-Derivat **1b**<sup>3,4)</sup>, das Phenyl-Derivat **1e**<sup>3,4)</sup> und das Diisopropylamino-Derivat **1p**<sup>5)</sup> beschrieben. Hier behandeln wir die systematische Entwicklung dieser Stoffklasse, die mit Hilfe der neuen Dilithium-1-(dialkylamino)dihydroboroldiide **2a, b**<sup>1)</sup> in großer Breite gut zugänglich gemacht werden konnte.

(DME =  $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OME}$ ) die Bis{ $\eta^5$ -[1-(dialkylamino)borol]}nickel-Komplexe **1n, o**.



Die Aminoborol-Derivate **1n, o** können durch Substitution der Gruppe am Bor-Atom in eine Vielfalt anderer Bis(borol)nickel-Komplexe umgewandelt werden. Im Gegensatz hierzu ist die vor einigen Jahren beschriebene Diisopropylamino-Verbindung **1p** substitutionsinert. So reagieren die



**Ergebnisse**

**Synthesen**

Die Dilithium-1-(dialkylamino)dihydroboroldiide **2a, b**<sup>1)</sup> ergeben, wie bereits früher für die Diisopropylamino-Verbindung **2c** gezeigt<sup>5)</sup>, bei der Umsetzung mit  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$

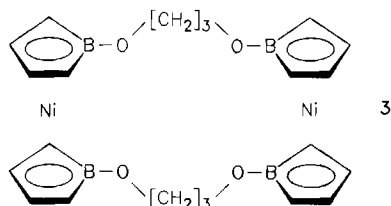
Tab. 1. Reaktionen von Bis(borol)nickel-Komplexen

Umsetzung	Ergebnis
<b>1l, n, o</b> /BF <sub>3</sub>	<b>1l</b> · BF <sub>3</sub> , <b>1n</b> · BF <sub>3</sub> , <b>1o</b> · BF <sub>3</sub> (Adduktbildung)
<b>1l, n, o</b> /BCl <sub>3</sub>	<b>1g</b>
<b>1l, n, o</b> /BBr <sub>3</sub>	<b>1h</b>
<b>1l, n, o</b> /BI <sub>3</sub>	Zersetzung
<b>1l</b> /Al <sub>2</sub> Me <sub>6</sub>	<b>1b</b>
<b>1n, o</b> /Al <sub>2</sub> Me <sub>6</sub>	Adduktbildung, Zusammensetzung nicht bestimmt
<b>1g</b> /DIBAH	<b>1a</b>
<b>1g</b> /LiR	<b>1b, c, d, e</b> (R = Me, Bu, <i>t</i> Bu, Ph)
<b>1g</b> /TfF	<b>1f</b>
<b>1g</b> /H <sub>2</sub> O/NEt <sub>3</sub>	<b>1k</b>
<b>1g</b> /LiOMe	<b>1l</b> (in besonders reiner Form)
<b>1a</b> /BI <sub>3</sub>	<b>1i</b>
<b>1a</b> /LiR	<b>1c, d</b> (R = Bu, <i>t</i> Bu)
<b>1a</b> /PhCHO	<b>1m</b>

Dimethylamino- und die Diethylamino-Verbindung **1n** und **o** mit Methanol im Verlauf einiger Stunden zur Methoxy-Verbindung **1l**. Die Diisopropylamino-Verbindung **1p** wird dagegen in siedendem Methanol nicht angegriffen: Die nucleophile Substitution ist bei **1p** sterisch blockiert<sup>7)</sup>.

Weitere Substitutionsreaktionen gehen von den Amino-Verbindungen **1n, o** oder von der Methoxy-Verbindung **1l** aus. Die durchgeführten Reaktionen sind in Tab. 1 aufgelistet.

Einige Reaktionen bleiben auf der Stufe der Adduktbildung stehen, so insbesondere die Reaktionen mit Bortrifluorid. Zur Darstellung des Fluor-Derivats **1f** war deshalb der Umweg einer Fluoridierung des Chlor-Derivats **1g** notwendig. Dessen vorzügliche Kristallisation und hohe Reaktivität machte es auch für die Darstellung von Organyl-Derivaten wie **1b, c, e** und von Alkoxy-Derivaten wie **1l** besonders geeignet. Bei der Umsetzung von **1g** mit dem Dilithio-Derivat des 1,3-Propanediols wird nicht eine einfache 1,3-Propanedioxy-Verbrückung der beiden Ringe erzielt; vielmehr werden nebeneinander ein schwerlösliches (nicht näher charakterisiertes) Komplexpolymer und ein doppelt verbrückter Zweikern-Komplex **3** gebildet, der aus Dichlormethan als Solvat  $3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert.



Tab. 2. <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a)</sup>		sonstige Gruppen	Lösungsmittel	$\delta(^{11}\text{B})^b)$
	Borol-Ring <sup>c)</sup> 2-/5- H	3-/4- H			
<b>1a</b>	4.77	5.27	— <sup>d)</sup>	[D <sub>6</sub> ]Benzol	17 (125)
<b>1c</b>	4.33	5.30	0.92 m, 1.56 m	[D <sub>8</sub> ]Toluol	29
<b>1d</b>	4.44	5.21	1.10 s	[D <sub>8</sub> ]Toluol	32
<b>1f</b>	4.01	4.97		[D <sub>8</sub> ]Toluol	29 (53)
<b>1g</b>	4.25	4.91		[D <sub>8</sub> ]Toluol	30
<b>1h</b>	4.33	4.97		[D <sub>8</sub> ]Toluol	24
<b>1i</b>	4.79	5.35		[D <sub>8</sub> ]Toluol	15
<b>1k</b>	3.74	5.42	5.91 s	[D <sub>8</sub> ]THF	28
<b>1l</b>	3.98	5.21	1.23 s	[D <sub>8</sub> ]Toluol	29
<b>1m</b>	4.00	5.42	4.80 s, 7.65 m	CDCl <sub>3</sub>	31
<b>1n</b>	3.96	5.34	2.57 s	[D <sub>8</sub> ]Toluol	26
<b>1o</b>	3.82	5.31	2.87 q, 1.03 t <sup>e)</sup>	[D <sub>8</sub> ]Toluol	26
<b>3</b>	4.08	5.57	4.0 m, 1.93 quin <sup>e)</sup>	CDCl <sub>3</sub>	29
<b>1n</b> · BF <sub>3</sub>	— <sup>f)</sup>			[D <sub>8</sub> ]Toluol	27, —
<b>1l</b> · BF <sub>3</sub>	4.10	5.02	3.46 s	[D <sub>8</sub> ]Toluol	27, —

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte, gegen int. TMS. — <sup>b)</sup> Gegen ext. BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>, in Klammern <sup>1</sup>J [Hz]. — <sup>c)</sup> Zwei Multipletts eines AA'BB'-Systems mit <sup>3</sup>J<sub>23</sub> + <sup>4</sup>J<sub>24</sub> ≈ 6.8 Hz. — <sup>d)</sup> Nicht beobachtet. — <sup>e)</sup> J = 7 Hz. — <sup>f)</sup> Nicht gemessen.

Die Hydrido-Verbindung **1a** ist im engsten Sinn isoelektronisch mit Ferrocen und enthält eine B—H-Bindung, deren Reaktivität besondere Aufmerksamkeit verdient. **1a**

wird durch Chromatographie an Aluminiumoxid und Sublimation gereinigt. Nicht ganz reine Proben von **1a** neigen zu spontaner Zersetzung. Mit verdünnter Säure in THF tritt im Verlauf von 24 Stunden keine Hydrolyse ein. Die typische hohe Reaktivität des Diborans gegen Olefine und Acetylene ist völlig unterdrückt. So reagiert **1a** z. B. beim Erhitzen (80°C, 1 d) in PhC≡CH nicht. Mit Benzaldehyd (100°C, 5 h) konnte langsame Insertion erzwungen werden. Andererseits kann **1a** im Gegensatz zu den Organyl-Derivaten **1b–e** nucleophil angegriffen werden und ergibt mit Lithiumorganylen Substitution am Bor-Atom.

Die NMR-Daten der neuen Verbindungen sind in Tab. 2 und 3 aufgelistet.

Tab. 3. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>a)</sup>

Komplex	Borol-Ring		sonstige Gruppen	Lösungsmittel
	C-2/-5	C-3/-4		
<b>1a</b>	91.7 dm (150)	101.1 dd (172/8)		[D <sub>8</sub> ]Toluol
<b>1d</b>	85.8 dm (159)	97.7 dm (170)	31.5 q (127)	[D <sub>8</sub> ]Toluol
<b>1f</b>	77.5 m — <sup>b)</sup>	96.9 dd (172/7.5)		[D <sub>8</sub> ]Toluol
<b>1g</b>	88.3 dm (161)	98.8 dm (179)		[D <sub>8</sub> ]Toluol
<b>1h<sup>e)</sup></b>	91.6 m	99.9 m		[D <sub>8</sub> ]Toluol
<b>1k</b>	77.8 dm (167)	97.2 dm (170)		[D <sub>6</sub> ]Aceton
<b>1l</b>	76.3 dm (149)	96.7 dm (170)	55.6 q (141)	[D <sub>8</sub> ]Toluol
<b>1n</b>	75.0 dm — <sup>b)</sup>	96.2 dm (170)	40.6 q (132)	[D <sub>8</sub> ]Toluol
<b>1o</b>	75.6 dm (155)	96.4 dm (167)	15.6 t, 44.2 q (133), (133)	[D <sub>8</sub> ]Toluol
<b>3</b>	76.2 d (154)	96.7 dm (171)	34.3 t, 65.2 t (130) (143)	[D <sub>8</sub> ]Toluol
<b>1l</b> · BF <sub>3</sub>	79.6 dm — <sup>b)</sup>	98.2 dm (180)	— <sup>d)</sup>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte gegen int. TMS; J(<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H) [Hz]. — <sup>b)</sup> Breites Signal bei 188 K. — <sup>c)</sup> <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Daten. — <sup>d)</sup> Vom Lösungsmittelsignal überdeckt.

Insgesamt sind Bis(borol)nickel-Komplexe nunmehr in großer Breite zugänglich. Nucleophile Substitutionen am Bor-Atom  $\pi$ -gebundener Organoborane sind von uns 1971 erstmals beobachtet worden<sup>8,9)</sup> und seither besonders an Komplexen mit  $\eta^5$ -Divinylboran-Liganden<sup>9,10)</sup>,  $\eta^5$ -2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborol-Liganden<sup>11)</sup>,  $\eta^6$ -1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien-Liganden<sup>12)</sup> und an  $\eta^5$ -2,3,4,5-Tetraphenylborol-Liganden<sup>13)</sup> präparativ genutzt worden.

### Struktur von Bis(1-chlorborol)nickel (**1g**)

Einige repräsentative Strukturen von (Borol)metall-Komplexen mit monofacial gebundenen Borol-Liganden sind bereits beschrieben worden, so u. a. von Fe(CO)<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh)<sup>14)</sup>, Cr(CO)<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh)<sup>15)</sup>, RuHCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh)<sup>16)</sup>,  $\mu$ -(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-BMe)[Co(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BMe)]<sub>2</sub><sup>17)</sup> und CpCo(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BH)<sup>13)</sup>. An der Struktur der Bis(ligand)nickel-Komplexe **1** interessierte besonders die Grundzustandskonformation.

Für die strukturelle Charakterisierung der Komplexe **1** wurde die Chlor-Verbindung **1g** als Beispiel gewählt. Die Strukturbestimmung (Tab. 4) erwies sich jedoch als nicht-trivial. Das Zellvolumen entsprach dem für zwei Formeleinheiten erwarteten Wert. Die systematische Reflexbedingung  $0k0, k = 2n$ , wies auf eine zweizählige Schraubenachse hin. Die Lösung in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1$  erbrachte eine kolumnare Stapelstruktur, in der das fehlgeordnete Nickel-Atom zwei allgemeine Lagen mit unterschiedlichen Multiplizitäten (0.6 und 0.4) besetzt. Überstrukturreflexe für eine Vergrößerung der Elementarzelle wurden nicht gefunden. Ein Lösungsversuch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit einem Nickel-Atom mit Multiplizität 0.5 auf allgemeiner Lage erbrachte einen deutlich schlechteren gewichteten Gütefaktor (0.120 gegenüber 0.053), höhere Temperaturfaktoren in der Verfeinerung und besonders eine sehr ungleiche Verteilung der Gütefaktoren auf verschiedene Reflexklassen. Zudem erfüllten die Reflexe der Klasse  $h0l$  nicht die für eine  $c$ -Gleitspiegelebene zu erwartende Bedingung  $l = 2n$ .

Tab. 4. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von **1g**. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben [ $10^4 \text{ pm}^2$ ]

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Ni(1)	0.4848(1)	0.970	0.8634(1)	2.71(1)
Ni(2)	0.4701(2)	0.9714(1)	0.3508(2)	2.60(2)
Cl(1)	0.9040(2)	0.6494(1)	0.4865(2)	4.64(3)
Cl(2)	0.9041(2)	1.2927(1)	0.9867(2)	4.69(3)
C(11)	0.4352(7)	0.5681(5)	0.3693(7)	3.69(9)
C(12)	0.3330(7)	0.4651(5)	0.3457(6)	4.07(9)
C(13)	0.4918(9)	0.3739(5)	0.3832(7)	4.2(1)
C(14)	0.7103(9)	0.4168(5)	0.4426(8)	4.5(1)
C(21)	0.4476(7)	1.3686(4)	0.8743(6)	3.05(8)
C(22)	0.3351(7)	1.4733(6)	0.8464(6)	4.20(9)
C(23)	0.4907(9)	1.5645(5)	0.8855(7)	4.5(1)
C(24)	0.7024(7)	1.5233(4)	0.9358(6)	3.35(8)
B(1)	0.6910(7)	0.5458(5)	0.4295(7)	2.92(9)
B(2)	0.6843(9)	1.3924(4)	0.9353(7)	3.3(1)

Als Folge der Fehlordnung im Kristall von **1g** ist die Geometrie der Ringe und der Ring-Metall-Bindung nicht sehr genau bestimmbar. Dagegen ist die Rotationsstellung der beiden Ringe gegeneinander von dieser Problematik kaum berührt; für die beiden unterschiedlichen Koordinationsgeometrien werden ähnliche Winkel<sup>18)</sup> von 80.6 und 87.3° gefunden. Die Barriere der Ring-Ring-Rotation dürfte von gleicher Größenordnung wie bei der Phenyl-Verbindung **1e** ( $32 \pm 4 \text{ kJ/mol}$ <sup>3)</sup>) und damit wesentlich größer als die Kristallgitterkräfte sein. Das bedeutet, daß die gefundene Konformation ziemlich gut der Grundzustandskonformation des Moleküls entspricht. Der in einem weiten Sinn vergleichbare Bis(ligand)nickel-Komplex  $\text{Ni}[\text{PhB}(\text{CHCH}_2)_2\text{-SiMe}_2]_2$  des 1,4-Silabora-2,5-cyclohexadiens hat einen Torsionswinkel von 88.1°<sup>19)</sup>.

### Struktur des Zweikernkomplexes $3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Bei der Röntgen-Strukturbestimmung von  $3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Abb. 1, Tab. 5 und 6) interessierte die Art der Verknüpfung der 1,3-Propandioxy-Kette mit dem Bis(ligand)nickel-Sandwichfragment.

Die Substanz  $3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/c$ . Das Zweikernmolekül **3** besitzt im Kristall kristallographische zweizählige Drehsymmetrie. Das Solvatmolekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  besetzt eine spezielle Lage 4c.

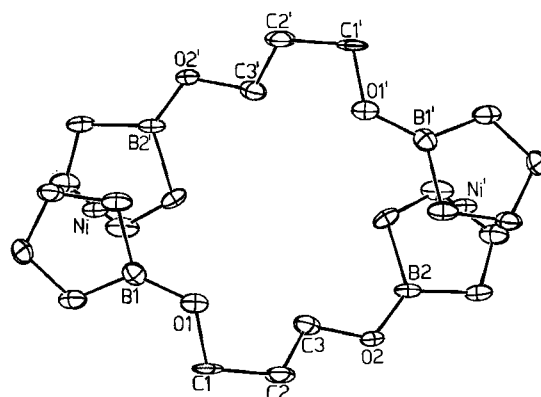


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** mit Atomnumerierung

Tab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von **3**. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben [ $10^4 \text{ pm}^2$ ]

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$
Ni	0.21593(8)	0.11821(9)	0.3039(1)	3.41(2)
C(11)	0.1906(6)	0.2692(7)	0.3076(8)	4.2(3)
C(12)	0.2678(6)	0.2453(8)	0.3441(8)	4.7(3)
C(13)	0.3025(6)	0.2030(9)	0.2536(9)	5.4(3)
C(14)	0.2448(6)	0.1899(7)	0.1563(8)	4.4(3)
B(1)	0.1720(7)	0.2392(9)	0.181(1)	3.9(3)
O(1)	0.1024(4)	0.2559(5)	0.1121(5)	4.6(2)
C(1)	0.0890(6)	0.216(1)	-0.0038(8)	6.8(3)
C(2)	0.0048(6)	0.198(1)	-0.0366(9)	6.9(3)
C(3)	-0.0281(5)	0.1340(9)	0.0425(8)	5.1(3)
O(2)	-0.1043(3)	0.1050(5)	-0.0005(5)	4.0(2)
B(2)	-0.1473(7)	0.0585(9)	0.0711(9)	3.7(3)
C(21)	-0.1239(6)	0.0238(7)	0.2009(8)	3.9(2)
C(22)	-0.1847(6)	-0.0221(8)	0.2332(9)	5.1(3)
C(23)	-0.2508(6)	-0.0206(7)	0.1406(8)	4.6(3)
C(24)	-0.2310(6)	0.0295(7)	0.0460(8)	3.9(2)
C	0.500	0.073(2)	0.750	16(1)
Cl	0.5534(5)	0.0041(6)	0.855(1)	23.1(3)

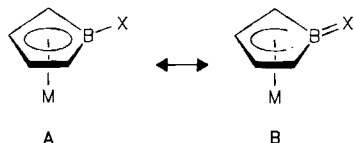
Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **3**

Ni-C(11)	207.3(6)	Ni-C(21)	205.0(6)
Ni-C(12)	195.6(6)	Ni-C(22)	198.9(7)
Ni-C(13)	206.2(6)	Ni-C(23)	203.5(6)
Ni-C(14)	212.3(6)	Ni-C(24)	211.9(5)
Ni-B(1)	223.4(7)	Ni-B(2)	220.2(7)
C(11)-C(12)	139.8(8)	C(21)-C(22)	134.2(8)
C(12)-C(13)	142.9(9)	C(22)-C(23)	147.0(8)
C(13)-C(14)	142.4(8)	C(23)-C(24)	139.5(8)
C(11)-B(1)	153.8(9)	C(21)-B(2)	159.5(9)
C(14)-B(1)	151.0(9)	C(24)-B(2)	150.9(9)
B(1)-O(1)	137.9(8)	B(2)-O(2)	137.0(8)
O(1)-C(1)	145.8(7)	O(2)-C(3)	141.4(6)
C(1)-C(2)	149.1(9)	C(2)-C(3)	145.7(8)
C-C1	170.8(9)		
C(11)-C(12)-C(13)	111.7(6)	C(21)-C(22)-C(23)	110.8(6)
C(12)-C(13)-C(14)	108.6(6)	C(22)-C(23)-C(24)	109.7(6)
C(13)-C(14)-B(1)	108.1(6)	C(23)-C(24)-B(2)	109.0(5)
C(12)-C(11)-B(1)	106.9(6)	C(22)-C(21)-B(2)	108.1(6)
C(11)-B(1)-C(14)	104.1(6)	C(21)-B(2)-C(24)	102.3(6)
O(1)-B(1)-C(11)	124.6(7)	O(2)-B(2)-C(21)	130.0(6)
O(1)-B(1)-C(14)	131.3(6)	O(2)-B(2)-C(24)	127.8(5)
C1-C-C1	114(1)		

Das Molekül **3** besteht aus zwei Bis(borol)nickel-Sandwichbausteinen, die durch zwei Trimethylendioxy-Brücken verknüpft sind. Die beiden Sandwichbausteine sind um  $55^\circ$  gegeneinander verkippt. Die geometrischen Zwänge der Verbrückung führen zu einem Interplanarwinkel von  $3^\circ$  zwischen den beiden Borol-Ringen. Die Rotationsstellung mit einem Torsionswinkel von  $85.0^\circ$  steht in Einklang mit der für **1g** gefundenen Grundzustandskonformation. Das Abstandsmuster im Borol-Ring (Mittelwerte: C-2–C-3, C-4–C-5 139.0, C-3–C-4 145.0 und B–C-2,C-5 153.6 pm) zeigt im übrigen, daß das LUMO des Borol-Liganden nur mäßig durch Metall-Ligand-Rückbindung aufgefüllt wird. Dies entspricht für ein  $d^{10}$ -Zentralmetall (bei Abwesenheit starker Donatoren als Gegenliganden) ganz der Erwartung.

### Konstitution und Spektren

In allen Komplexen der Bis(borol)nickel-Reihe liegen, wie schon früher belegt<sup>3–5</sup>, Sandwichkomplexe mit niedrigen Barrieren für die Rotation der beiden Ringliganden gegeneinander vor. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sieht man wegen der schnellen Rotation der Ringe gegeneinander bei Raumtemperatur entsprechend effektiver  $C_{2v}$ -Symmetrie ein AA'BB'-System (in Toluol typisch bei  $\delta = 4.9–5.3$  für 3/4-H und  $3.8–4.8$  für 2/5-H). Die Verschiebungsdifferenz zwischen den beiden Multipletts des AA'BB'-Systems ist mäßig für (Borol)metall-Gruppierungen **A** mit wenig gestörter cyclischer Konjugation des Liganden; sie wird groß für Systeme **B** mit Substituenten am Bor-Atom, die zu einer  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem Bor-Atom befähigt sind. Dieser Einfluß folgt der Reihe  $\text{N} > \text{O} > \text{F} > \text{übrige Substituenten}$ . Diese  $\pi$ -Wechselwirkungen sind lockernd bezüglich der Metall-Bor-Bindung und machen den Liganden Dien-ähnlich; dies haben wir am Beispiel von 1-(Diisopropylamino)borol-Komplexen ausführlich gezeigt<sup>20</sup>.



Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum beobachtet man wieder schnelle Rotation der Ringe gegeneinander, d. h. zwei Signale für die Ring-C-Atome. Die chemischen Verschiebungen sind sehr charakteristisch (typisch bei  $\delta = 99.5–101$  für C-3/4 und  $90–92$  für C-2/5) und nur bei Substituenten mit  $\pi$ -Wechselwirkungen zum Bor treten Resonanzen bei jeweils höherem Feld auf (bis  $\delta = 96$  für C-3/4 und  $75$  für C-2/5).

Bei einigen Komplexen konnten in Tieftemperaturpektren die Grundzustände mit  $C_2$ -Symmetrie beobachtet werden, so daß sich Rotationsbarrieren aus Frequenzdifferenzen und Koaleszenztemperaturen abschätzen ließen. Für die Phenyl-Verbindung **1e** ist die Barriere der Ring-Ring-Rotation sehr niedrig und beträgt  $32 \pm 4$  kJ/mol<sup>3</sup>. Für die Dialkylamino-Verbindungen **1n, o** sind zwei innere Bewegungen zu betrachten, nämlich die Rotation der Ringe gegeneinander und die Drehung der Dialkylamino-Gruppe um die B–N-Bindung. Die Barriere der Ring-Ring-Rota-

tion beträgt  $50 \pm 3$  kJ/mol für **1n** und  $56 \pm 3$  kJ/mol für **1o**. Die Barriere der behinderten Rotation um die B–N-Bindung muß hoch sein, kann aber den Spektren von **1n, o** nicht entnommen werden; für die Diisopropylamino-Verbindung **1p** ist sie zu  $72 \pm 3$  kJ/mol bestimmt worden<sup>3b</sup>. Für die Hydroxy-Verbindung **1k** und die Alkoxy-Verbindung **3** wurden dynamische Prozesse mit Barrieren von  $45 \pm 4$  und  $47 \pm 4$  kJ/mol gefunden, bei denen es sich höchst wahrscheinlich ebenfalls um die Ring-Ring-Rotation handelt. Insgesamt ergibt sich eine Zunahme der Barriere der Ring-Ring-Rotation in der Reihe  $\mathbf{1e} \ll \mathbf{1k} < \mathbf{3} < \mathbf{1n} < \mathbf{1o}$ . Diese Reihe entspricht im wesentlichen zunehmenden  $\pi$ -Wechselwirkungen und damit schwächer werdender cyclischer Konjugation. Wir erinnern in diesem Zusammenhang daran, daß Bis(ligand)nickel-Komplexe bei völliger Unterbrechung der cyclischen Konjugation starr sind; so zeigt der 1-Sila-4-bora-2,5-cyclohexadien-Komplex  $\text{Ni}[\text{PhB}(\text{CHCH})_2\text{SiMe}_2]_2$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch bei  $90^\circ\text{C}$  keine Anzeichen einer internen Rotation<sup>19</sup>.

### Redox-Eigenschaften

Zur Charakterisierung der Redox-Eigenschaften haben wir orientierende cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt (Tab. 7). Die Komplexe **1** zeigen eine irreversible Oxidation (typisch bei 1.4 V) und eine zumeist (ausgenommen besonders **1g** und **1k**) quasireversible Reduktion (typisch bei  $-1.4$  V). Zwei Substituenteneinflüsse sind erkennbar. Substituenten mit  $\pi$ -Wechselwirkungen zum Bor vermindern das Rückbindungsvermögen des Borol-Liganden (in der Reihe  $\text{N} > \text{O} > \text{F}$ ) und verschieben alle Redoxpotentiale kathodisch. Stark elektronegative Substituenten senken die Energie des Borol-LUMOs durch ihren induktiven Effekt und verschieben die Redoxpotentiale anodisch. Im Fall der Fluor-Verbindung **1f** kompensieren sich beide Einflüsse weitgehend.

Tab. 7. Cyclovoltammetrische Daten für Komplexe **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>a)</sup>

Komplex (R)	$E_p^k$ [V]	$E_p^a$ [V]	$E^{-/0}$ [V]	$\Delta E$ [mV]	$i_p^k/i_p^a$	$E^{0/+}$ [V]
<b>1n</b> ( $\text{NMe}_2$ )	$\leq -2.0$					0.61
<b>1o</b> ( $\text{NEt}_2$ )	$\leq -2.0$					0.54
<b>1p</b> ( $\text{NiPr}_2$ )	$\leq -2.0$					0.46
<b>1k</b> (OH)	-1.78	-1.56	-1.67	220	0.4	1.06
<b>1b</b> (Me)	-1.60	-1.49	-1.55	120	0.7	1.39
<b>1e</b> (Ph)	-1.43	-1.30	-1.37	125	0.8	1.32
<b>1f</b> (F)	-1.41	-1.29	-1.35	120	0.9	1.37
<b>1a</b> (H)	-1.35	-1.24	-1.30	110	1.0	1.47
<b>1g</b> (Cl)	-1.23	-1.03	-1.13	215	0.3	$\geq 1.60$
<b>1h</b> (Br)	-1.01	-0.93	-0.97	85	0.7	$\geq 1.60$

<sup>a)</sup> Potentiale, gemessen gegen die gesättigte Kalomelektrode.

### Schlußbemerkung

Bisher konnten (Borol)metall-Komplexe in der Regel (Ausnahmen in Lit.<sup>5,13,14,16,21</sup>) nur mit Organyl-Substituenten am Bor-Atom erhalten werden. Wir haben hier am Beispiel der Komplexe **1** gezeigt, daß diese Einschränkung nun mit Hilfe der neuen Dilithium-1-(dialkylamino)dihydroboroldiide **2a, b**<sup>1</sup> überwunden ist.

Wir danken Herrn Prof. Dr. U. Koelle für seine Hilfe bei den elektrochemischen Messungen und den Herren cand. chem. W. Bettray und cand. chem. R. Greven für ihre Mitarbeit im Rahmen eines Forschungspraktikums. Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig gefördert.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit absoluten, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. – Die verwendeten Filterhilfsmittel Seesand (Riedel de Haen, gereinigt) und Kieselgur (Merck) wurden bei 300°C ausgeheizt, i. Vak. abgekühlt und unter Stickstoff aufbewahrt. – Aluminiumoxid zur Chromatographie (Woelm, N-Super O) wurde bei 300°C i. Vak. ausgeheizt und unter Stickstoff mit 7% sauerstofffreiem Wasser deaktiviert. – NMR: WP-80 PFT (<sup>1</sup>H, 80 MHz, bis –80°C), Bruker; JNM-PS 100 (<sup>1</sup>B, 32.08 MHz), Jeol; WH-270 PFT (<sup>13</sup>C, 67.88 MHz, bis –95°C), Bruker. – MS: Varian MAT CH-5-DF (nominelle Elektronenenergie 70 eV). – Präparative Daten und Analysen enthält Tab. 8.

Tab. 8. Präparative Daten und C,H-Analysen

Komplex	Summenformel Molmasse (MS) <sup>a)</sup>	Analysen Ber./Gef. C H	Farbe	Schmp./ Zers. [°C]
1a	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> B <sub>2</sub> Ni 186.5 (186)	51.34 5.23 51.52 5.41	orange	65/65
1d	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> Ni 298.7 (298)	64.41 8.66 64.33 8.77	orangerot	31/>250
1f	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> B <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Ni 222.5 (222)	43.57 3.49 43.19 3.63	gelb	80 <sup>b)</sup>
1g	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ni 255.4 (254)	37.39 3.07 37.62 3.16	orangerot	159/>250
1h	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Ni 344.3 (344)	27.84 2.37 27.91 2.34	braunrot	166/>240
1i	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> B <sub>2</sub> I <sub>2</sub> Ni 438.3 (438)	<sup>c)</sup> <sup>c)</sup>	orange- braun	– <sup>c)</sup>
1k	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> B <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> 218.5 (218)	43.72 4.57 43.98 4.61	orangerot	150 <sup>b)</sup>
1l	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> B <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> 246.6 (246)	48.44 5.56 48.72 5.72	dunkelrot	flüssig
1n	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ni 272.3 (272)	52.80 7.28 52.87 7.39	dunkelrot	40/>250
1o	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ni 328.7 (328)	58.36 8.57 58.46 8.59	dunkelrot	flüssig
3	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> B <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 517.1 (258 <sup>d)</sup> )	<sup>c)</sup> <sup>c)</sup>	orangerot	198 <sup>b)</sup>
1l · BF <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> B <sub>3</sub> F <sub>3</sub> NiO <sub>2</sub> 314.4 (246 <sup>e)</sup> )	38.02 4.45 38.21 4.49	gelbbraun	–/111
1o · BF <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> B <sub>3</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Ni 396.6 (328 <sup>e)</sup> )	48.20 6.97 48.46 7.12	gelbbraun	–/55

<sup>a)</sup> Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekülpeaks; für Fragmentierungsmuster siehe Lit.<sup>2a)</sup>. – <sup>b)</sup> Schmilzt unter Zersetzung. – <sup>c)</sup> Nicht bestimmt. – <sup>d)</sup> Halbe Molekülmasse. – <sup>e)</sup> M<sup>+</sup> – BF<sub>3</sub>.

*Bis{η<sup>5</sup>-[1-(dimethylamino)borol]}nickel(1n)*: 3.50 g (29.0 mmol) **2a**<sup>1)</sup> in 40 ml THF werden bei –78°C unter Rühren portionsweise mit 6.63 g (30.2 mmol) NiCl<sub>2</sub> · DME versetzt. Man läßt die Temp. auf Raumtemp. ansteigen und entfernt alles Flüchtige i. Vak. Extraktion mit Pentan, Filtrieren durch Seesand und Kühlen der dunkelroten Lösung auf –78°C ergibt 1.15 g (29%) dunkelrotes, kristallines **1n**, Schmp. 39–41°C, schwach luftempfindlich, sehr gut

löslich in Pentan. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, –70°C): δ = 5.53 und 5.07 (jeweils m, 2 × 2H, 3- und 4-H), 3.96 (m, 4H, 2-/5-H), 2.61 und 2.47 (jeweils s br, 2 × 6H, 4 Me); Tieftemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 238 K, Δν (3-/4-H) = 365 Hz, ΔG<sup>+</sup> = 49.2 ± 3 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 230 K, Δν (NMe<sub>2</sub>) = 11.9 Hz, ΔG<sup>+</sup> = 49.6 ± 3 kJ mol<sup>-1</sup>. – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, –60°C): δ = 96.8 und 95.9 (jeweils m, C-3 und -4), 77.2 und 71.4 (jeweils m, C-2 und -5), 40.7 und 40.4 (jeweils s, 2 × 2 Me); Tieftemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 243 K, Δν (C-3/-4) = 64 Hz, ΔG<sup>+</sup> = 49.0 ± 2 kJ · mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 230 K, Δν (NMe<sub>2</sub>) = 20 Hz, ΔG<sup>+</sup> = 48.6 ± 2 kJ mol<sup>-1</sup>.

*Bis{η<sup>5</sup>-[1-(diethylamino)borol]}nickel (1o)*: Darstellung wie bei **1n** aus 7.00 g (47.0 mmol) **2b**<sup>1)</sup> und 15.50 g (50.2 mmol) NiBr<sub>2</sub> · DME in 60 ml THF. Destillation (10<sup>-7</sup> bar) bei 100°C Ölbadtemp. ergibt 5.42 g (35%) **1o** als dunkelrotes, besonders in Lösung luftempfindliches Öl, sehr gut löslich in Pentan. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, –40°C): δ = 5.48 und 5.07 (jeweils m, 2 × 2H, 3- und 4-H), 3.81 (m, 4H, 2-/5-H), 3.06 und 2.90 (jeweils q, 2 × 4H, 4 CH<sub>2</sub>), 1.06 und 0.94 (jeweils t, 2 × 6H, 4 Me); Tieftemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 268 K, Δν (3-/4-H) = 29 Hz, ΔG<sup>+</sup> = 56.1 ± 3 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 261 K, Δν (2 CH<sub>2</sub>) = 16.7 Hz, ΔG<sup>+</sup> = 55.8 ± 4 kJ · mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 258 K, Δν (2 Me) = 13.4 Hz, ΔG<sup>+</sup> = 55.6 ± 4 kJ mol<sup>-1</sup>. – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, –25°C): δ = 96.5 und 95.5 (jeweils m, C-3 und -4), 75.4 und 74.8 (jeweils m, C-2 und -5), 44.3 und 43.8 (jeweils s, 2 × 2 CH<sub>2</sub>); 15.8 und 14.8 (jeweils s, 2 × 2 Me); Tieftemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 276 K, Δν (C-2/-5) = 78.1 Hz, ΔG<sup>+</sup> = 55.6 ± 4 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 273 K, Δν (C-3/-4) = 57.8 Hz, ΔG<sup>+</sup> = 55.6 ± 4 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 269 K, Δν (2 CH<sub>2</sub>) = 31.8 Hz, ΔG<sup>+</sup> = 56.1 ± 4 kJ mol<sup>-1</sup>; T<sub>c</sub> = 276 K, Δν (2 Me) = 69.9 Hz, ΔG<sup>+</sup> = 55.8 ± 4 kJ mol<sup>-1</sup>.

*Bis{η<sup>5</sup>-(1-methoxyborol)}nickel (11)*: 1.15 g (4.22 mmol) **1n** in 30 ml Pentan werden bei 0°C mit 0.8 ml (20 mmol) Methanol versetzt. Man hält 70 h bei Raumtemp., filtriert dann durch eine 2-cm-Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7% H<sub>2</sub>O) und wäscht mit Pentan bis zum farblosen Ablauf nach. Entfernen des Solvens i. Vak. ergibt 0.93 g (89%) **11** als dunkelrotes, mäßig luftempfindliches Öl; destilliert i. Vak. (10<sup>-7</sup> bar) bei 100°C Ölbadtemp.; sehr gut löslich in Pentan.

*Bis{η<sup>5</sup>-(1-methoxyborol)}nickel-Bortrifluorid (1l · BF<sub>3</sub>)*: Man läßt über eine Lösung von 0.49 g (1.99 mmol) **1l** in 30 ml Hexan bei 0°C unter kräftigem Rühren 30 min Bortrifluorid streichen, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Entfernen alles Flüchtigen i. Vak. und Waschen mit Hexan liefert 0.55 g (88%) **1l** · BF<sub>3</sub> als gelbbraunes Pulver; Zers.-P. 111°C, sehr luft- und hydrolyseempfindlich, unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln; in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder i. Vak. Zersetzung durch Abspaltung von BF<sub>3</sub>.

*Bis{η<sup>5</sup>-[1-(diethylamino)borol]}nickel-Bortrifluorid (1o · BF<sub>3</sub>)*: Darstellung wie bei **1l** · BF<sub>3</sub>; Ausb. 81%. Gelbbraunes, an der Luft rauchendes Pulver; Zers.-P. 55°C.

*Bis{η<sup>5</sup>-(1-chlorborol)}nickel (1g)*: Zu 1.20 g (4.40 mmol) **1n** in 50 ml Hexan kondensiert man bei 0°C 1 ml (12 mmol) Bortrichlorid. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus. Man läßt 30 min rühren und bringt dann i. Vak. zur Trockne. Lösen des Rückstands in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtrieren durch Seesand und Kristallisation aus Toluol bei –78°C liefert 1.10 g (98%) orangefarbene, nahezu luftbeständige Nadeln, Schmp. 158–159°C; besonders in Lösung sehr hydrolyseempfindlich, in Pentan wenig, in Toluol mäßig löslich, sehr gut löslich in THF und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

*Bis{η<sup>5</sup>-(1-bromborol)}nickel (1h)*: Zu 1.45 g (4.41 mmol) **1o** in 50 ml Hexan gibt man bei 0°C mit einer Spritze 1 ml (10 mmol) BBr<sub>3</sub>, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Nach 30 min engt man zur Trockne ein, kristallisiert bei –78°C aus Toluol und erhält so 1.45 g (95%) braunrote, büschelige Nadeln von **1h**, Schmp. 166°C,

keine Zers. bis 200 °C; kaum luftempfindlich, löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und THF, mäßig löslich in Toluol, unlöslich in Pentan.

*Bis[η<sup>5</sup>-(1H-borol)]nickel (1a)*: Zu 0.90 g (3.52 mmol) **1g** in 80 ml Hexan gibt man bei -78 °C unter Rühren 1.28 g (9.00 mmol) Diisobutylaluminiumhydrid (20proz. Lösung in Hexan) zu. Man läßt die Temp. über Nacht auf Raumtemp. ansteigen, kühlt dann wieder auf -78 °C, wobei orangefarbene Nadeln auskristallisieren. Dekantieren der Mutterlauge, Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. ergeben eine Hauptfraktion von **1a**. Die Mutterlauge wird bei -78 °C mit wenig Aluminiumoxid versetzt; Filtrieren, Trocknen und Sublimieren des Rückstands ergeben weiteres Produkt. Insgesamt werden 445 mg (67%) orangefarbene Kristalle von **1a** erhalten, Schmp. 65 °C; in ganz reiner Form kaum luft- und hydrolyseempfindlich, gut löslich in aprotischen Lösungsmitteln. — IR (Toluol): ν(BH) = 548 cm<sup>-1</sup>.

*Bis[η<sup>5</sup>-(1-tert-butylborol)]nickel (1d)*

a) Zu 0.49 g (1.92 mmol) **1g** in 30 ml Hexan tropft man bei -78 °C langsam 2.4 ml einer 1.7 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan (4.1 mmol). Beim Erwärmen verfärbt sich die orangefarbene Lösung nach Grünblau. Man hält 1 h bei Raumtemp., chromatographiert dann mit Hexan an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und erhält durch Kristallisation aus Hexan bei -30 °C 0.27 g (47%) **1d** in orangeroten Kristallen, Schmp. 31 °C; luftbeständig, löslich in Pentan, Toluol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

b) Zu 102 mg (0.55 mmol) **1a** in 30 ml Hexan tropft man bei -78 °C 0.7 ml einer 1.7 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan (1.19 mmol). Aufarbeitung wie bei der Darstellung aus **1g** liefert 55 mg (34%) **1d**.

*Bis[η<sup>5</sup>-(1-fluorborol)]nickel (1f)*: Zu 1.19 g (4.66 mmol) **1g** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man 2.20 g (9.85 mmol) TlF und rührt 40 h bei Raumtemp. Einengen zur Trockne und Sublimieren bei 25 °C/10<sup>-7</sup> bar ergeben 0.98 g (94%) **1f** als gelbes, mikrokristallines Pulver; Zers.-P. 80 °C; äußerst luft- und hydrolyseempfindlich, löslich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Toluol, mäßig löslich in Pentan.

*Bis[η<sup>5</sup>-(1-hydroxyborol)]nickel (1k)*: Zu 0.50 g (1.96 mmol) **1g** in 50 ml THF gibt man bei 0 °C 3.0 g (29.6 mmol) Triethylamin und tropft dann unter Rühren 2.0 ml (110 mmol) dest. Wasser zu. Chromatographie mit THF an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7% H<sub>2</sub>O) und Kristallisation aus THF bei -78 °C ergibt 0.41 g (96%) **1k** als orangefarbene Plättchen; Schmp. 150 °C (Zers.) zu einer braungrünen Schmelze; luft- und feuchtigkeitsbeständig, löslich in THF und H<sub>2</sub>O, unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, -80 °C): δ = 5.72 und 5.36 (jeweils m, 2 × 2H, 3- und 4-H), 3.84 und 3.65 (m, 2 × 2H, 2- und 5-H), 6.79 (s, 2H, 2 OH); Tieftemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 218 K, Δν (2-/5-H) = 32 Hz, ΔG<sup>‡</sup> = 45.2 ± 4 kJ · mol<sup>-1</sup>.

*Bis[η<sup>5</sup>-(1-iodborol)]nickel (1i)*: Zu 100 mg (0.54 mmol) **1a** in 15 ml Hexan gibt man bei -78 °C 250 mg (0.64 mmol) BI<sub>3</sub> und erwärmt unter einem leichten Stickstoff-Strom auf Raumtemp. Nach 10 min bringt man zur Trockne, nimmt wieder in Hexan auf und filtriert vom Unlöslichen ab. Durch Entfernen des Solvens i. Vak. erhält man 130 mg (55%) **1i** als orangebraunes, lichtempfindliches Pulver; löslich in Toluol.

*Bis[η<sup>5</sup>-(1-(benzyloxy)borol)]nickel (1m)*: Im NMR-Rohr gibt man zu 40 mg (0.22 mmol) **1a** in 0.3 ml [D<sub>6</sub>]Benzol 53 mg (0.50 mmol) frisch destillierten Benzaldehyd und erhitzt 5 h auf 100 °C. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind keine Änderungen mehr zu beobachten. Beim Entfernen des Flüchtigen i. Vak. hinterbleibt **1m** als rotbraunes Öl.

*Bis[μ-η<sup>5</sup>:η<sup>5</sup>-(1,3-bis(1-borolyloxy)propan)]dinickel (3)*: In einem 100-ml-Schlenkkolben fügt man zu 400 mg (4.55 mmol) Lithium-1,3-propandiolat in 30 ml THF bei -78 °C unter Rühren

1.16 g (4.54 mmol) **1g** in 50 ml THF. Nach Erwärmung auf Raumtemp. engt man i. Vak. ein, nimmt den gelben, festen Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, filtriert durch Kieselgur und erhält durch Kristallisation bei -30 °C insgesamt 1.03 g (88%) Produkt, teils als gelben Feststoff, teils als orangefarbene Kristalle. Erneute Kristallisation der Kristalle ergibt 0.52 g reines **3** als orangefarbene Quader, Schmp. 198 °C (Zers.); kaum luftempfindlich, sehr gut löslich in THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Aceton, schlecht löslich in Hexan. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]Toluol, -80 °C): δ = 5.46 und 4.96 (jeweils m, 2 × 2H, 3- und 4-H), 4.02 (m, 4H, 2-/5-H), 4.0 (verdeckt, 2 OCH<sub>2</sub>), 1.9 (br, 2H, CH<sub>2</sub>); Tieftemp.-Reihe: T<sub>c</sub> = 220 K, Δν (3-/4-H) = 40 Hz, ΔG<sup>‡</sup> = 46.7 ± 4 kJ · mol<sup>-1</sup>.

*Cyclovoltammetrie*: Cyclovoltammogramme wurden mit einem EG & G 175-Programmgeber und einem EG & G 173-Potentiostaten registriert. Als Elektrode diente eine Platin-Inlay-Elektrode, als Bezugselektrode eine gesättigte Kalomelektrode. Die Meßlösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> p.a. waren etwa 0.1 M an NBU<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> als Leitsalz und 10<sup>-3</sup> M an elektroaktiver Substanz. Alle Potentiale sind gegen [FeCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/FcCp<sub>2</sub> geeicht, dessen cyclovoltammetrisches Mittelpotential bei 100 mV s<sup>-1</sup> 0.48 V gegen die gesättigte Kalomelektrode beträgt<sup>22</sup>. Die Meßkurven wurden wie üblich ausgewertet<sup>23</sup>.

*Strukturbestimmung von 1g*: C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ni, Molmasse 255.4 g mol<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub> (Nr. 4), a = 630.4(1), b = 1178.3(2), c = 674.7(2) pm, β = 104.61(3)°; V = 0.4849(3) nm<sup>3</sup>; Z = 2; d<sub>ber</sub> = 1.749 g cm<sup>-3</sup>; μ = 25.06 cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 70.93 pm), Graphitmonochromator. Kristallgröße 0.6 · 0.4 · 0.2 mm<sup>3</sup>; im ω-Scan-Modus wurden bei Raumtemperatur 1463 Reflexe im Beugungswinkelbereich 6 < 2θ < 58° registriert. Empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von PSI-Scans<sup>24</sup>, Strukturlösung mit Patterson- und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen mit SDP<sup>25</sup>. Verfeinerungsergebnis: Anisotrope Temperaturparameter für die Nichtwasserstoffatome, H-Atome in berechneter Standardgeometrie [mit B<sub>(H)</sub> = 1.3 · B<sub>(C)</sub> und C-H 98 pm] mitgeführt, 127 verfeinerte Parameter für 1199 symmetrieunabhängige Reflexe mit I > 2.5 σ(I), Korrektur bzgl. sekundärer Extinktion angewandt auf F<sub>c</sub> (E = 4.54 · 10<sup>-7</sup>)<sup>26</sup>, R = 0.040, R<sub>w</sub> = 0.053 (w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>) + 0.0009 F<sub>o</sub><sup>2</sup>), maximale Restelektronendichte 0.3 · 10<sup>-6</sup> e pm<sup>-3 27</sup>.

*Strukturbestimmung von 3 · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*: C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>B<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Molmasse 602.1 g mol<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), a = 1761(1), b = 1339.6(4), c = 1183(2) pm, β = 98.90(1)°; V = 2.757(8) nm<sup>3</sup>; Z = 8/2; d<sub>ber</sub> = 1.450 g cm<sup>-3</sup>; μ = 15.94 cm<sup>-1</sup>. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (l = 70.93 pm), Graphitmonochromator. Messung bei Raumtemp. im ω-Modus (2θ<sub>max</sub> = 60°). An einem Kristall von 0.4 · 0.1 · 0.1 mm<sup>3</sup> wurden 1366 Reflexe mit I > 2 σ(I) vermessen. Ein linearer Intensitätsverlust von insgesamt 2% wurde anhand von Kontrollreflexen hochgerechnet; außerdem wurde eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von PSI-Scans<sup>24</sup> durchgeführt. Die Strukturlösung<sup>25</sup> erfolgte nach der Schweratommethode. Das Solvatmolekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde durch Differenz-Fourier-Synthese gefunden. Nach einer Extinktionskorrektur<sup>26</sup> wurden in der abschließenden Verfeinerung mit 1204 unabhängigen Reflexen mit I > 4 σ(I) und 2θ > 8° die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert und die H-Atome an berechneten Lagen (C-H 95 pm) mitgeführt: 160 Parameter, R = 0.070, R<sub>w</sub> = 0.069 mit w<sup>-1</sup> = σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>) + 0.0004 F<sub>o</sub><sup>2</sup>, maximale Restelektronendichte 0.9 · 10<sup>-6</sup> e pm<sup>-3</sup> bei <100 pm von Ni-Atom<sup>27</sup>.

CAS-Registry-Nummern

**1a**: 128389-24-2 / **1b**: 121545-37-7 / **1c**: 128389-33-3 / **1d**: 128389-25-3 / **1e**: 121545-38-8 / **1f**: 128389-26-4 / **1g**: 128389-22-0 / **1h**: 128389-23-1 / **1i**: 128389-28-6 / **1k**: 128389-27-5 / **1l**: 128389-19-5 /

11 · BF<sub>3</sub>: 128389-20-8 / 1m: 128389-29-7 / 1n: 128389-17-3 / 1n · BF<sub>3</sub>: 128389-32-2 / 1o: 128389-18-4 / 1o · BF<sub>3</sub>: 128389-21-9 / 2a: 125379-24-0 / 2b: 125379-25-1 / 3: 128389-30-0 / 3 · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 128389-31-1 / NiCl<sub>2</sub> · DME: 29046-78-4 / NiBr<sub>2</sub> · DME: 28923-39-9

- <sup>1)</sup> G. E. Herberich, M. Hostalek, R. Laven, R. Boese, *Angew. Chem.* **102** (1990) 330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 317.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> R. Laven, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, 1989. — <sup>2b)</sup> Röntgenstrukturanalyse: U. Englert.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> G. E. Herberich, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **350** (1988) 81. — <sup>3b)</sup> M. Negele, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, 1986.
- <sup>4)</sup> G. E. Herberich, I. Hausmann, B. Heßner, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **362** (1989) 259.
- <sup>5)</sup> G. E. Herberich, H. Ohst, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4303.
- <sup>6)</sup> G. E. Herberich, H. Ohst, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1388.
- <sup>7)</sup> H. Ohst, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, 1984.
- <sup>8)</sup> G. E. Herberich, G. Greiß, H. F. Heil, J. Müller, *Chem. Commun.* **1971**, 1328.
- <sup>9)</sup> G. E. Herberich, H. Müller, *Angew. Chem.* **83** (1971) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 937.
- <sup>10)</sup> G. E. Herberich, E. A. Mintz, H. Müller, *J. Organomet. Chem.* **187** (1980) 17; E. A. Mintz, *Organometallics* **7** (1988) 1788.
- <sup>11)</sup> W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 1.
- <sup>12)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3115.
- <sup>13)</sup> F.-E. Hong, C. W. Eigenbrot, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 949.
- <sup>14)</sup> G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, D. P. J. Köffer, M. Negele, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 153.
- <sup>15)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, M. Negele, J. A. K. Howard, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 29.
- <sup>16)</sup> G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 311.
- <sup>17)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* **319** (1987) 927.
- <sup>18)</sup> Quantitativen Aussagen über die relative Orientierung der Borol-Ringe wurde der Torsionswinkel (B-Atom des einen Rings/Projektion des Ni-Atoms auf den Ring/Projektion des Ni-Atoms auf den anderen Borol-Ring/B-Atom des anderen Borol-Rings) zugrundegelegt.
- <sup>19)</sup> G. E. Herberich, M. Thönnessen, D. Schmitz, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 27.
- <sup>20)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, H. Ohst, I. Raap, *J. Organomet. Chem.* **348** (1988) 305.
- <sup>21)</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 473.
- <sup>22)</sup> S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. I. Denisovich, A. A. Lubovich, *J. Organomet. Chem.* **30** (1971) 243.
- <sup>23)</sup> R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **38** (1966) 1406.
- <sup>24)</sup> A. C. T. North, D. Phillips, F. C. Mathews, *Acta Cryst., Sect. A*, **24** (1968) 351.
- <sup>25)</sup> B. A. Frenz (1978). The Enraf-Nonius CAD4-SDP — a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination, in *Computing in Crystallography* (H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi, Hrsg.) Delft University, SDP-PLUS, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985).
- <sup>26)</sup> W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 1139.
- <sup>27)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54674, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[155/90]