

Preliminary communication

DERIVATE DES BORABENZOLS

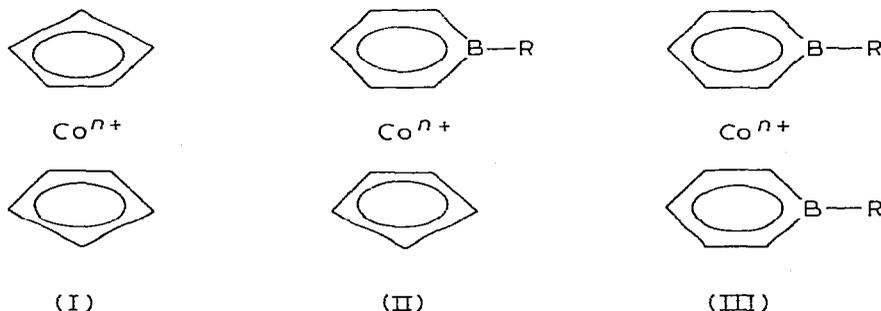
VII*. EINE NEUARTIGE RINGKONTRAKTION; BILDUNG VON CYCLOPENTADIENYL-LIGANDEN AUS BORINAT-LIGANDEN

GERHARD E. HERBERICH* und WOLFGANG PAHLMANN

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Juli 1975)

Dicyclopentadienylkobalt Ia kann durch Einschlebung von Borylen-Gruppen in (Borinato)kobalt-Komplexe IIa, IIb und IIIa übergeführt werden [2]. Dabei werden Cyclopentadienyl-Liganden durch Ringerweiterung in Borinat-Liganden verwandelt. Wir berichten hier vorläufig über den umgekehrten Prozess, eine neuartige Ringkontraktion, durch die Borinat-Liganden wieder in Cyclopentadienyl-Liganden übergehen.



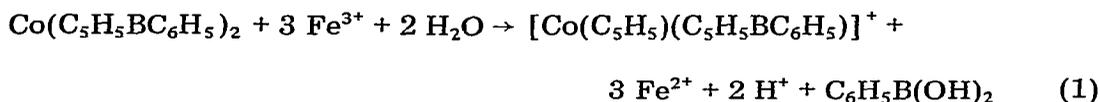
(Ia, IIa, IIIa: $n = 0$; Ib, IIb, IIIb: $n = 1$)

Man erwartet, dass die lange bekannte Einelektron-Redox-Beziehung zwischen Ia und Ib sich analog bei den (Borinato)kobalt-Komplexen verwirklichen lässt. Dies ist für das Paar IIa und IIb tatsächlich der Fall [2], während die den Neutralkörpern IIIa entsprechenden Kationen IIIb bisher nicht beschrieben worden sind.

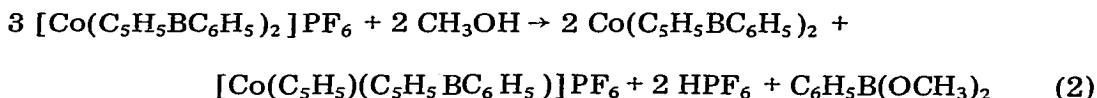
Wenn man Bis(1-phenylborinato)kobalt (IIIa, $R = C_6H_5$) im Zweiphasen-

* VI. Mitteilung siehe Ref. 1; vorgetragen auf dem Annual Chemical Congress of the Chemical Society, York (England), 7. — 11. April 1975.

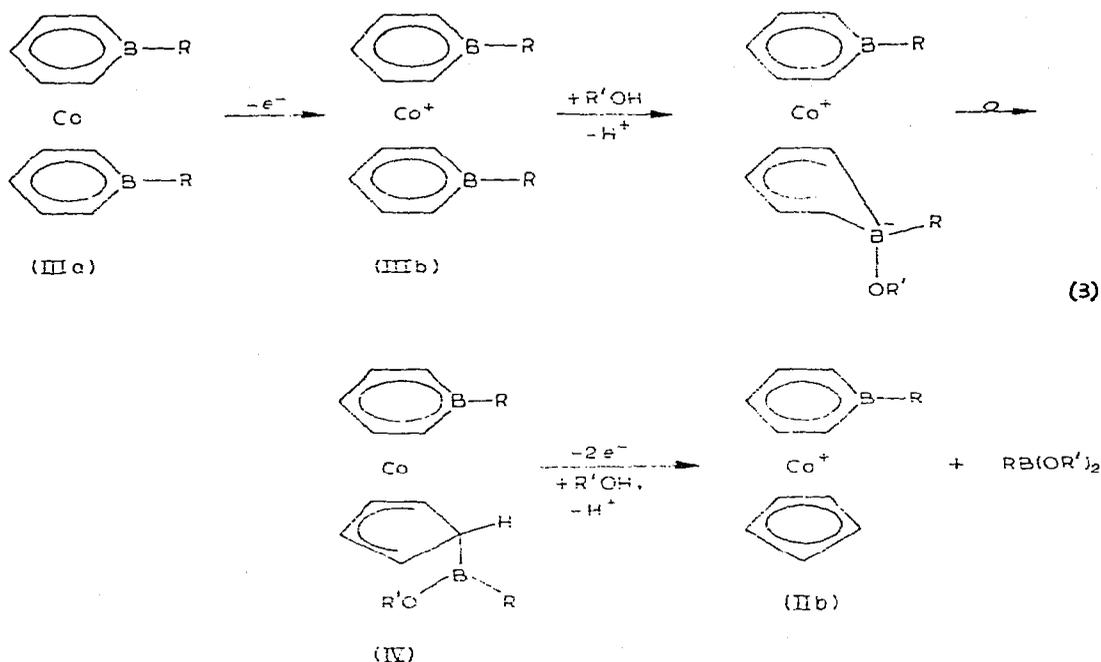
system Äther/Wasser mit Eisen(III)-chlorid behandelt, wird die anfangs orange-rote Ätherphase bei Raumtemperatur in einigen Minuten farblos, während gleichzeitig die Wasserphase orangerot wird. Offenbar findet wie bei den Neutralkörpern IIa eine oxydierende Extraktion statt. Überraschenderweise ist das gebildete Kation jedoch nicht das Bis(1-phenylborinato)kobalt-Kation (IIIb, R = C₆H₅), sondern das Cyclopentadienyl(1-phenylborinato)kobalt-Kation (IIb), welches als Hexafluorophosphat [Co(C₅H₅)(C₅H₅BC₆H₅)]PF₆ mit 99.7% Ausbeute isoliert und ¹H-NMR-spektroskopisch mit einer authentischen Probe identifiziert wurde. In der Ätherphase findet man gleichzeitig Benzolboronsäure C₆H₅B(OH)₂, die nach Sublimation als Triphenylboroxol isoliert und IR-spektroskopisch mit einer Vergleichsprobe identifiziert wurde; flammenphotometrische Bestimmung des Bor-Gehalts der Ätherphase ergab eine Ausbeute von 96.0%. Damit ist gezeigt, dass (im Rahmen der Fehlergrenze) quantitativ eine Ringkontraktion nach Gleichung 1 stattfindet.



Vorläufige Experimente haben weiter ergeben, dass die Ringkontraktion vermieden werden kann, wenn bei der Oxydation basische protonische Lösungsmittel wie Wasser und Methanol ausgeschlossen werden. Unter diesen Umständen wurden erstmals Salze des Kations IIIb (R = C₆H₅) erhalten. Oxydation mit Jod in Benzol ergab das schwarze Trijodid [Co(C₅H₅BC₆H₅)₂]J₃ (¹H-NMR-Spektrum in Aceton-d₆, gemessen gegen Aceton-d₅: τ 2.0m (4H), 2.4m (6H), 2.8m (6H) 3.9m (4H) ppm), während mit [Fe(C₅H₅)₂]PF₆ in CH₂Cl₂ das dunkelorange-rote Hexafluorophosphat [Co(C₅H₅BC₆H₅)₂]PF₆ (¹H-NMR-Spektrum in CD₂Cl₂/BCl₃ (ca. 5%), gemessen gegen CHDCl₂: τ 2.1m (4H), 2.4m (6H), 3.0m (6H), 4.1m (4H) ppm) anfiel. Das Kation IIIb (R = C₆H₅) ist unerwartet wasserempfindlich. Bereits Spuren von Wasser, etwa im Aceton bei der Messung des ¹H-NMR-Spektrums und beim Umkristallisieren, bewirken teilweise Ringkontraktion, so dass dann das Kation IIb (R = C₆H₅) durch das Singulett seiner C₅H₅-Protonen nachweisbar ist. Löst man ferner das Salz [Co(C₅H₅BC₆H₅)₂]PF₆ bei Raumtemperatur in Methanol, so tritt Ringkontraktion unter teilweiser Reduktion des Kations ein, und nach etwa einer Minute beginnt der Neutralkörper IIIa (R = C₆H₅) aus der Lösung auszukristallisieren. Qualitativ ergibt sich Gleichung 2:



Die beiden Reaktionen 1 und 2 lassen sich durch das hypothetische Reaktionsschema 3 deuten. Die Kationen IIb sind im Vergleich zum Kation Ib leicht nucleophilen Additionen zugänglich [2]. Wir nehmen daher an, dass das Kation IIIb (R = C₆H₅) noch stärker elektrophil ist und primär Wasser oder OH⁻ (in Methanol: CH₃OH oder CH₃O⁻) addiert. Umlagerung liefert dann eine hypothetische reduzierende Spezies IV, welche in Anwesenheit von FeCl₃ zu den beobachteten Produkten der Gleichung 1 oxydiert wird. Bei Reaktion 2 übernimmt dagegen das Kation IIIb (R = C₆H₅) auch die Rolle des Oxydations-



(R = C₆H₅; R' = H, CH₃)

mittels und wird damit zum Teil wie beobachtet zum entsprechenden Neutralkörper IIIa reduziert. Demnach scheint die Ringkontraktion mechanistisch die Umkehrung der zur Synthese der (Borinato)kobalt-Komplexe führenden Ring-erweiterung [2] zu sein. Alle Reaktionsschritte von IIIa bis IV im Schema 3 sind nach dieser Hypothese reversibel: Unter oxydierenden Bedingungen tritt die Ringkontraktion in Erscheinung, weil die Oxydation von IV zu IIb irreversibel ist, unter reduzierenden Bedingungen dagegen die Ringerweiterung mit IIIa als stabilem Produkt.

Literatur

- 1 G.E. Herberich und H.J. Becker, *Angew. Chem.*, 87(1975)196; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 14(1975) 184.
- 2 G.E. Herberich und G. Greiss, *Chem. Ber.*, 105(1972)3413.