

Journal of Organometallic Chemistry, 153 (1978) 265—270
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DERIVATE DES BORABENZOLS

XII *. THALLIUMBORINATE

G.E. HERBERICH *, H.J. BECKER und C. ENGELKE

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Proferror-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen den 1. Februar 1978)

Summary

Thallium borinates $Tl[C_5H_5BR]$ ($R = CH_3, C_6H_5$) have been prepared from alkalimetal borinates and $TlCl$ in acetonitrile. These are the first borabenzene derivatives of a Main-Group metal to be isolated in pure form. Their spectral data are described in detail.

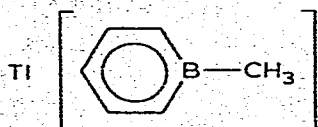
Zusammenfassung

Thalliumborinate $Tl[C_5H_5BR]$ ($R = CH_3, C_6H_5$) wurden aus Alkalimetallborinaten und $TlCl$ in Acetonitril dargestellt. Sie sind die ersten in Substanz isolierten Borabenzol-Derivate eines Hauptgruppenmetalls. Ihre spektroskopischen Daten werden ausführlich beschrieben.

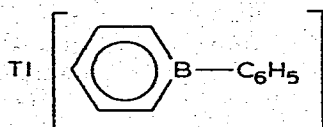
Einleitung

Lösungen von Alkalimetallborinaten in aprotischen polaren Lösungsmitteln können durch Metallierung von 1-Bora-2,5-cyclohexadienen [2,3] oder aus Bis-(borinato)kobalt-Komplexen [4] durch Cyanid-Abbau [5,6] erhalten werden. Die Isolierung von Alkalimetallborinaten in Substanz ist jedoch noch nicht gelungen. Wir berichten nun über die Synthese und Isolierung von Thallium(1-methylborinat) (I) und Thallium(1-phenylborinat) (II). Diese beiden Verbindungen sind die ersten in Substanz erhaltenen Borabenzol-Derivate eines Hauptgruppenmetalls. Sie sind, wie unten belegt wird, dem lange bekannten Thalliumcyclopentadienyl (III) [7,8] sehr ähnlich.

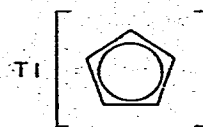
* Für XI-Mitteilung siehe Ref. 1. Erstmals vorgetragen: Annual Congress of the Chemical Society, 1975, York (England), 7.—11.4.1975.



(I)



(II)



(III)

Präparative Ergebnisse

Die Thalliumborinate I und II werden aus den entsprechenden Alkalimetallborinaten in aprotischen polaren Lösungsmitteln durch Metathese mit TiCl_4 erhalten. Wir verwenden bevorzugt Natriumborinate in Acetonitril, wie sie beim Cyanid-Abbau der Bis(borinato)kobalt-Komplexe anfallen. I und II werden dann bei Raumtemperatur in sehr glatter Reaktion und mit vorzüglichen Ausbeuten gebildet. Bei extrem sorgfältigem Ausschluss von Luft- und Wasserspuren in allen Phasen der Präparation werden sie schon durch Umkristallisieren analysenrein erhalten.

I und II sind blassgelbe, sublimierbare Feststoffe. Sie lösen sich gut in Pyridin und Dimethylsulfoxid, mässig in Acetonitril und sind in anderen organischen Lösungsmitteln im allgemeinen schwerlöslich. Reine Lösungen sind gelb und färben sich bei Luftzutritt im Verlauf einiger Minuten rot. Im festen Zustand werden I und II durch Wasser und wässrige Kaliumhydroxid-Lösung nicht angegriffen, werden jedoch durch Säuren zersetzt. In all diesen Eigenschaften ist die Ähnlichkeit mit Thalliumcyclopentadienyl ausgeprägt.

Man kann erwarten, dass die Thalliumborinate I und II wie Thalliumcyclopentadienyl [8] präparativ nützlich sind. Über erste Ergebnisse dieser Art bei der Synthese kationischer Borinato-Komplexe werden wir an anderer Stelle berichten.

Struktur und Spektren

Die in den allgemeinen Eigenschaften ausgeprägte Ähnlichkeit zwischen den Thalliumborinaten und Thalliumcyclopentadienyl darf auch beim Strukturproblem erwartet werden. Bei III ist im festen Zustand eine Zickzack-Kettenstruktur (Röntgenstrukturanalyse [9]) und in der Gasphase eine einkernige, molekulare Struktur (Massenspektrum [10], Mikrowellenspektrum [11]) mit C_{5v} -Symmetrie [11] gefunden worden. Das oft als unlöslich bezeichnete III löst sich in organischen Medien mit starkem Donorcharakter ausreichend für NMR-Messungen [12,13] und elektrochemische Messungen [14]; für solche Lösungen ist ohne direkten Beweis stets eine einkernige, molekulare Struktur angenommen worden, wobei eine ionische Dissoziation aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen in Dimethylformamid [14] in höchstens geringem Mass auftreten dürfte. Bei den Thalliumborinaten I und II liegen, soweit unsere bisherigen Ergebnisse reichen, analoge Verhältnisse vor.

Massenspektren

In den Massenspektren von I und II (Tabelle 1) ist das einkernige Molekülion das Ion der höchsten Masse, was gegen das Vorliegen oligomerer Spezies

TABELLE 1
DIE MASSENSPEKTREN VON I UND II

Tl[C ₅ H ₅ BCH ₃] (I)			Tl[C ₅ H ₅ BC ₆ H ₅] (II)		
<i>m/e</i> ^a	<i>I</i> _{rel} (%)	Ion	<i>m/e</i> ^a	<i>I</i> _{rel} (%)	Ion
296	11	TlC ₅ H ₅ BCH ₃ ⁺	358	8	TlC ₅ H ₅ BC ₆ H ₅ ⁺
281	0.2	TlC ₅ H ₅ B ⁺	205	100	Tl ⁺ ^c
270	0.2	TlC ₅ H ₅ ⁺	154	17	C ₅ H ₆ BC ₆ H ₅ ⁺
205	100	Tl ⁺ ^b	153	10	C ₅ H ₅ BC ₆ H ₅ ⁺
92	1.2	C ₅ H ₆ BCH ₃ ⁺	126	7	C ₉ H ₇ B ⁺
91	3.2	C ₅ H ₅ BCH ₃ ⁺	102.5	5	Tl ²⁺
89	1.7	C ₆ H ₆ B ⁺	76	39	C ₅ H ₅ B ⁺
77	1.0	C ₅ H ₆ B ⁺	68.3	0.5	Tl ³⁺
76	1.4	C ₅ H ₅ B ⁺			
65	1.0	C ₅ H ₅ ⁺			

^a Nur Peaks mit den Isotopen ²⁰⁵Tl, ¹¹B und ¹²C werden angegeben; die relativen Intensitäten sind unkorrigiert. ^b *m*^{*} = 142.0 für *M*⁺ → Tl⁺ + C₅H₅BCH₃. ^c *m*^{*} = 117.4 für *M*⁺ → Tl⁺ + C₅H₅BC₆H₅.

in der Gasphase spricht. Mit einer um eine Grössenordnung höheren relativen Intensität erscheint dann das Ion Tl⁺ als Basispeak, dessen direkte Bildung aus dem Molekül-Ion jeweils durch einen metastabilen Peak belegt ist. Partialfragmentierungen des an Thallium gebundenen Borabenzol-Rings, etwa durch C₂H₂-Abspaltung, werden nicht beobachtet. Bei den Metallocenen erfolgt die Spaltung der Metall-Ligand-Bindung umso leichter und Partialfragmentierung der koordinierten Liganden umso weniger, desto ausgeprägter der ionische Bindungsanteil ist [15,16]. Dieses Argument spricht bei I und II (ebenso wie bei III [10]) für überwiegend ionische Bindung. Nach dem Verhältnis von Molekülpeak (*M*⁺) zu Basispeak (Tl⁺) steigt der ionische Bindungsanteil in der Reihe III << I < II mit den *M*⁺/Tl⁺-Verhältnissen 31/100 [10], 11/100 und 8/100 (bei jeweils 70 eV nominaler Elektronenenergie) etwas an. Diese Reihenfolge wird auf der Grundlage des ionischen Bindungsmodells auch erwartet, da die Ladungsdichte pro Ringglied im C₅H₅⁻-Ion grösser als bei C₅H₅BR⁻-Ionen ist und bei II wegen des induktiven und mesomeren Effekts der Phenyl-Gruppe relativ zu I noch etwas kleiner ist.

TABELLE 2
¹H-NMR-DATEN VON I UND II ^a

	Tl[C ₅ H ₅ BCH ₃] (I)	Tl[C ₅ H ₅ BC ₆ H ₅] (II)
3-H, 5-H	2.98 dd (2H)	2.82 "t" (3H) ^b
4-H	33.42 t (1H)	3.35 t (1H)
2-H, 6-H	3.77 d (2H) ^c	3.25 d (2H) ^c
<i>J</i> ₂₃	10.0	10.0
<i>J</i> ₃₄	7.0	7.0
R	9.38 s (3H)	2.14 d (2H _D), 2.68 "t" (2H _M), 2.82 "t" (3H) ^b , <i>J</i> _{om} 7.3

^a τ -Werte (ppm), gemessen gegen internes TMS, und Kopplungskonstanten *J* (Hz); in DMSO-*d*₆ bei 270 MHz und Raumtemperatur. ^b Überlagerung von 3-H, 5-H und H_p. ^c Weitere Kopplung erkennbar, *J*₂₄ ≈ 1 Hz.

TABELLE 3

 ^{11}B - UND ^{13}C -NMR-DATEN VON I UND II

	^{11}B	C_4	$\text{C}_{2,6}$	$\text{C}_{3,5}$	$\text{C}_{o,o'}$	$\text{C}_{m,m'}$	C_p	CH_3
I	37.5 ^a	110.7 ^b	131.9 ^c	135.2				4.1 ^c
II	33.8	113.0 ^b	128.5 ^c	135.5	132.7	127.7	125.8	

^a δ -Werte (ppm), gemessen in $\text{DMSO}-d_6$ gegen externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bei 50°C . ^b δ -Werte (ppm), gemessen in $\text{DMSO}-d_6$ gegen internes TMS. ^c Verbreitert durch $^{10}(^{11})\text{B}$ -Quadrupolkopplung.

Bei niedrigeren Massenzahlen findet man die Ionen $\text{C}_5\text{H}_6\text{BR}^+$, vermutlich durch Hydrolyse gebildet, und $\text{C}_5\text{H}_5\text{BR}^+$ sowie deren Fragment-Ionen. Bemerkenswert ist die ungewöhnliche Intensität des Fragments $\text{C}_5\text{H}_5\text{B}^+$ und bei II das Auftreten von Ti^{2+} und Ti^{3+} .

NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren (Tabelle 2), gemessen in $\text{DMSO}-d_6$, zeigen keine $^{203(205)}\text{Ti}-^1\text{H}$ -Kopplung, wie das auch von III bekannt ist [12,13]. Die Zuordnung bei I ist mit Hilfe der relativen Intensitäten und der Kopplungen vollständig und eindeutig möglich. Bei II überlagern sich zwei Signale bei τ 2.82 ppm, so dass nicht alle vizinalen Kopplungen messbar sind. Die Zuordnung kann jedoch unter Bezug auf die Daten von I eindeutig getroffen werden und ist durch Entkopplungsexperimente gesichert worden. Insgesamt unterscheiden sich die ^1H -NMR-Spektren nur wenig von denen der entsprechenden Alkalimetallborinate [2,6].

Die ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren (Tabelle 3), gemessen in $\text{DMSO}-d_6$, zeigen ebenfalls keine Kopplungen mit den $^{203(205)}\text{Ti}$ -Kernspinnmomenten. Die Zuordnung bei I ist wieder eindeutig möglich, da die dem B-Atom benachbarten C-Atome durch $^{10}(^{11})\text{B}$ -Quadrupolkopplungen verbreitert werden. Bei II ist die Zuordnung für die drei Signale zu $\text{C}_{3,5}$, $\text{C}_{o,o'}$, und $\text{C}_{m,m'}$ nicht trivial. II kann als monosubstituiertes Benzol-Derivat betrachtet werden. Allgemein findet man bei diesen für die *meta*-Position nur einen sehr geringen Substituenteneinfluss mit typischen Verschiebungen um 1 ppm gegen Benzol [17–19], so dass das Signal bei 127.7 ppm den *meta*-C-Atomen zuzuordnen ist. Es liegt nahe anzunehmen, dass auch die 3,5-Position im Borabenzol-Ring nur wenig durch die Verschiedenheit des Substituenten am B-Atom beeinflusst wird, woraus die übrige Zuordnung folgt. Eine Bestätigung der getroffenen Zuordnung wird später an einem umfangreicheren Datenmaterial vorgelegt werden [20]. Monosubstituierte Benzol-Derivate zeigen eine Korrelation zwischen den Hammettschen σ_p -Konstanten des Substituenten und der ^{13}C -Verschiebung des *para*-C-Atoms [17]. Diese Verschiebung beträgt bei II -2.7 ppm gegen Benzol; demnach ist die Borabenzol-Gruppierung von II eine sehr schwach elektronenliefernde Gruppe.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit mit Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Vakuum ausgeheizt.

Thallium(1-methylborinat) (I)

481.6 mg (2.00 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2$ [4] werden mit 1.5 g (31 mmol) NaCN in 50 ml Acetonitril bei 60–70°C gerührt. Nach vollständiger Entfärbung der roten Lösung (3–5 h) kühlt man auf Raumtemperatur und filtriert durch eine G4-Fritte zu 1.44 g (6.0 mmol) TiCl_4 . Man rührt zunächst 2–3 h bei Raumtemperatur, dann bei 40–50°C über Nacht. Abziehen des Solvens, Lösen in wenig Pyridin, Filtration durch eine G4-Fritte unter Nachwaschen mit Pyridin und erneutes Abziehen des Solvens ergibt 1.09 g (92%) Rohprodukt, aus dem durch zweimaliges Umkristallisieren aus Pyridin/Diethylether 0.90 g (76%) hellgelbe, analysenreine, pulverige Substanz gewonnen werden. Gef.: C, 24.32; H, 2.75. $\text{C}_6\text{H}_8\text{BTl}$ ber.: C, 24.40; H, 2.73%. Schmp. 149–150°C; Sublimation ohne Zersetzung bei 60°C und 10^{-3} Torr. In festem Zustand tritt an Luft langsame (2 h) Farbaufhellung ein; in Lösung luftempfindlich.

UV-Spektrum [in CH_3CN ; λ_{max} (nm) (ϵ ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$))]: 228 (8700 ± 100), Schulter bei 285 (3500 ± 50); vgl. Toluol (in CH_3OH): 206.5 (7000), 261 (225).

Thallium(1-phenylborinat) (II)

109.5 mg (0.300 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2$ [4] werden mit 0.22 g (4.5 mmol) NaCN in 10 ml Acetonitril wie zuvor abgebaut und mit 0.22 g (0.92 mmol) TiCl_4 umgesetzt. Man erhält 206 mg (96%) Rohprodukt und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pyridin/Diethylether 167 mg (78%) hellgelbe, analysenreine Substanz in perlmuttern schimmernden Plättchen. Gef.: C, 37.04; H, 2.77. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BTl}$ ber.: C, 36.97; H, 2.82%. Schmp. 193–194°C; Sublimation unter teilweiser Zersetzung bei 80–100°C und 10^{-3} Torr. In festen Zustand an Luft praktisch beständig, in Lösung luftempfindlich.

UV-Spektrum [in CH_3CN ; λ_{max} (nm) (ϵ ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$))]: 277 (13500 ± 100); vgl. Biphenyl (in CH_3OH): 251.5 (18300).

Dank

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

Literatur

- 1 G.E. Herberich und K. Carsten, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) C1.
- 2 A.J. Ashe III und P. Shu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1804.
- 3 A.J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann und J. Bastide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6865.
- 4 G.E. Herberich, H.J. Becker und G. Greiss, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3413.
- 5 G.E. Herberich und H.J. Becker, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 184.
- 6 G.E. Herberich, H.J. Becker, K. Carsten, C. Engelke und W. Koch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2382.
- 7 H. Meister, DBP. 942989 vom 25.6.1954; E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 207; H. Meister, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 533.
- 8 A. McKillop und E.C. Taylor, *Adv. Organometal. Chem.*, 11 (1973) 147.
- 9 E. Frasson, F. Menegus und C. Panattoni, *Nature (London)*, 199 (1963) 1087.
- 10 M.I. Bruce, *Org. Mass Spectr.*, 2 (1969) 1037.
- 11 J.K. Tyler, A.P. Cox und J. Sheridan, *Nature (London)*, 183 (1959) 1182.
- 12 A.N. Nesmeyanov, R.B. Materikova, E.I. Fedin, N.S. Kochetkova, P.V. Petrovskii, L.A. Fedorov und E.V. Leonov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 177 (1967) 586.

- 13 H.P. Fritz und F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, **30** (1971) 177.
- 14 L.D. Gavrilova und S.I. Zhdanov, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **32** (1967) 2215.
- 15 L. Friedman, A.P. Irsa und G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** (1955) 3689.
- 16 J. Müller und L. D'Or, *J. Organometal. Chem.*, **10** (1967) 313.
- 17 H. Spiesscke und W.G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **35** (1961) 722.
- 18 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972, S. 196.
- 19 E. Breitmäier und W. Voelter, *¹³C NMR Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1974.
- 20 G.E. Herberich, H.J. Becker, K. Carsten und W. Pahlmann, unveröffentlichte Ergebnisse.