

DERIVATE DES BORABENZOLS

XIX*. DIE DARSTELLUNG VON DICARBONYL(1-METHYLBORINATO)-COBALT, VON ZWEI (BORINATO) (CYCLOBUTADIEN)COBALT-KOMPLEXEN MIT UNSUBSTITUIERTEM CYCLOBUTADIEN-LIGANDEN UND VON DI- μ -CARBONYL-BIS[(1-METHYLBORINATO)NICKEL]

G.E. HERBERICH*, H.J. BECKER**, B. HESSNER und L. ZELENKA

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
 Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Juli 1984)

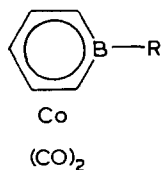
Summary

The preparation and characterization of $(C_5H_5BCH_3)Co(CO)_2$, $[(C_5H_5BCH_3)Ni(\mu-CO)]_2(Ni-Ni)$, and $(C_5H_5BR)Co(C_4H_4)$ ($R = CH_3, C_6H_5$) are described.

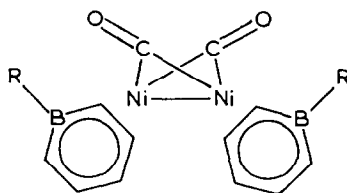
Zusammenfassung

Die Darstellung und Charakterisierung von $(C_5H_5BCH_3)Co(CO)_2$, $[(C_5H_5BCH_3)Ni(\mu-CO)]_2(Ni-Ni)$ und $(C_5H_5BR)Co(C_4H_4)$ ($R = CH_3, C_6H_5$) werden beschrieben.

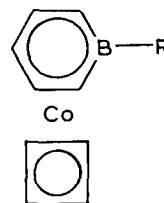
Im Rahmen einer vergleichenden Studie der PE-Spektren einiger (Borinato)-metall-Komplexe [2] wurden die Titelverbindungen Ia, IIa, IIIa und IIIb erstmals erhalten. Wir beschreiben hier ihre Darstellung.



(I)



(II)



(III)

(a, R = CH₃ ; b, R = C₆H₅)

*Für XVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

**Jetzige Anschrift: Dr. H.J. Becker, BASF, Abt. Katalysatoren und Anorganische Chemikalien,
 D-6700 Ludwigshafen (Bundesrepublik Deutschland).

Ihre Konstitution ist, gestützt auf diese Daten und die enge Analogie mit den entsprechenden Cyclopentadienyl-Verbindungen, weitgehend festgelegt.

Der Zweikern-Komplex IIa zeigt zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden im Bereich zweifach verbrückender CO-Gruppen, und zwar in Hexan eine schwächere bei 1912 cm^{-1} und eine intensivere bei 1878 cm^{-1} , während diese Banden bei $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$ [12] in Heptan bei 1896 und 1854 cm^{-1} liegen [13]. Die Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$ zeigt eine Faltung der $\text{Ni}_2(\text{CO})_2$ -Gruppierung mit Diederwinkeln von 146.0° und 139.2° für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle [14]; in Lösung ist aus dem Intensitätsverhältnis der $\nu(\text{CO})$ -Banden ein Faltungswinkel von 140° errechnet worden [13]. Für IIa finden wir ein Intensitätsverhältnis von 3.1 in Hexan, woraus sich nach der gleichen Methode [15] ein Faltungswinkel von ca. 121° abschätzen lässt.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Luftausschluss mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von O_2 -Spuren befreit. Versuchsführung und Ausbeuten sind nicht optimiert.

1. Die Umsetzung von $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2$ (IVa) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Man erwärmt 550 mg (2.28 mmol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2$ (IVa) [3] und 10 ml $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in 20 ml Diethylenglykoldimethylether (Diglyme) 42 h auf 80°C . Dann entfernt man unverbrauchtes $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei 20 mbar und trennt gegen 40 ml Pentan/40 ml Wasser. Die Wasserphase wird zweimal mit 20 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen werden fünfmal mit 20 ml Wasser gewaschen und durch eine 5 cm-Schicht von Al_2O_3 (mit 7% H_2O) filtriert; dabei wird bis zum farblosen Ablaufen mit Pentan nachgewaschen. Man engt das orangerote Eluat bei Normaldruck (!) auf ca. 5 ml ein und chromatographiert an Al_2O_3 (mit 4% H_2O ; Säule: 70 cm \times 2 cm) bei -15°C .

(a) Mit Pentan eluiert man zuerst eine gelbe Zone. Einengen bei Normaldruck und Destillation bei $30^\circ\text{C}/10^{-5}$ bar liefert 90 mg (0.44 mmol, 19%) rotbraunes öliges Ia; wenig luftempfindlich. Gef.: C, 46.68; H, 3.94. $\text{C}_8\text{H}_8\text{BCoO}_2$ ber.: C, 46.67; H, 3.92%.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (δ -Werte (ppm), Aceton- d_6 , 60 MHz, gg. int. TMS): 6.31 dd (3-H, 5-H), 5.59 dd (2-H, 6-H), 5.33 tt (4-H); J_{23} 9.0, J_{34} 6.0, $J_{24} \approx 1$ Hz; 0.54 s (CH_3). δ (^{11}B) 23.2 ppm in Aceton- d_6 , gg. ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. MS: m/e (I_{rel}) 206 (27; M^+), 178 (47; $M - \text{CO}$), 150 (100; $M - 2\text{CO}$), 148 (31; $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{B})^+$). IR (Hexan): 2039 vs, 1986 vs. cm^{-1} .

(b) Die zweite bräunliche Zone liefert durch Einengen und Kristallisation bei -80°C 144 mg (0.60 mmol, 26%) unumgesetztes IVa.

(c) Die dritte violette Zone wird mit Pentan/Toluol-Gemisch (95/5) eluiert. Einengen und Kristallisation aus Pentan ergibt 45 mg (0.13 mmol, 5.5%) violette lange Nadeln von IIa; Schmp. 91.5°C (Zers.), sublimiert im Hochvakuum ab 40°C , in Lösung mässig luftempfindlich. Gef.: C, 47.45; H, 4.58; Ni, 33.21. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{Ni}_2\text{O}_2$ ber.: C, 47.32; H, 4.54; Ni, 33.05%.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (δ -Werte (ppm), Aceton- d_6 , 60 MHz, gg. int. TMS): 6.80 dd (3-H, 5-H), 6.11 d(d) (2-H, 6-H), 5.78 t (4-H); J_{23} 9.0, J_{34} 6.0, $J_{24} \approx 1$ Hz; 0.49 s (CH_3).

δ (^{11}B) 27 ppm in Aceton- d_6 , gg. ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. MS: m/e (I_{rel}) 354

(1; M^+), 326 (10; $M - CO$), 298 (100; $M - 2CO$), 240 (13; $Ni(C_5H_5BCH_3)_2^+$), 149 (13; $Ni(C_5H_5BCH_3)^+$), 91 (21; $C_5H_5BCH_3^+$). IR (Hexan): 1912 m, 1878 vs. cm^{-1} .

2. Die Umsetzung von $(C_4H_4)Co(CO)_2I$ mit $Tl(C_5H_5BCH_3)$. In 100 ml THF werden 500 mg (1.70 mmol) $(C_4H_4)Co(CO)_2I$ [8] und 500 mg (1.69 mmol) $Tl(C_5H_5BCH_3)$ [10] unter Rühren 2 h bei 25°C umgesetzt und anschliessend 6 h unter Wasserkühlung (ca. 12°C) mit einer Hg-Hochdrucklampe (TQ150 Hanau, 366 nm) bestrahlt. Man filtriert dann wenig Al_2O_3 (mit 7% H_2O), destilliert das THF bei 20 mbar unter schwachem Rückfluss (Kühler-temp. -30°C) vorsichtig ab und chromatographiert den Rückstand mit Pentan an Al_2O_3 (mit 7% H_2O ; Säule: 70 cm × 1.6 cm) bei -30°C.

(a) Aus der ersten gelben Zone isoliert man wie unter 1. beschrieben 135 mg (0.66 mmol), 39%) öliges rotbraunes Ia.

(b) Aus der zweiten gelben Zone erhält man durch Einengen bei Normaldruck und Destillation bei 60°C/10⁻⁶ bar 140 mg (0.69 mmol, 41%) orangefarbenes Öl von IIIa; praktisch luftbeständig. Gef.: C, 59.71; H, 6.11. $C_{10}H_{12}BCo$ ber.: C, 59.48; H, 5.99%.

¹H-NMR-Spektrum (δ -Werte (ppm), $CDCl_3$, 270 MHz, gg. int. TMS): 5.98 dd (3-H, 5-H), 5.85 t (4-H), 5.10 d (2-H, 6-H); J_{23} 8.9, J_{34} 6.0, J_{24} 1.2 Hz; 3.90 s (C_4H_4), 0.69 s (CH_3). δ (¹¹B) 24.0 ppm in $CDCl_3$, gg. ext. $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. MS: m/e ($I_{rel.}$) 203 (51; MH^+), 202 (100; M^+), 174 (55; $M - C_2H_4$), 150 (63; $M - C_4H_4$), 124 (59; $M - C_6H_6$), 59 (57; Co^+), sowie weitere Fragment-Ionen mittlerer Intensität.

3. Die Umsetzung von $(C_4H_4)Co(CO)_2I$ mit $Tl(C_5H_5BC_6H_5)$. In 200 ml THF werden 570 mg (1.94 mmol) $(C_4H_4)Co(CO)_2I$ [8] und 680 mg (1.90 mmol) $Tl(C_5H_5BC_6H_5)$ [10] unter Rühren bei 25°C umgesetzt. Man beobachtet die Abscheidung von TII und langsame Gasentwicklung. Man filtriert nach 24 h durch wenig Al_2O_3 (mit 7% H_2O), zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert mit Pentan an Al_2O_3 (mit 7% H_2O ; Säule: 60 cm × 1.6 cm).

(a) Aus der ersten orangegelben Zone erhält man durch Abziehen des Eluens und Kristallisation aus Pentan bei -78°C 50 mg (0.19 mmol, 10%) braune Nadeln des bekannten Dicarboxyl-Komplexes Ib [5].

(b) Aus der zweiten gelben Zone erhält man ebenso 180 mg (0.68 mmol, 36%) gelborangefarbene Nadeln von IIIb; Schmp. 74–75°C, praktisch luftbeständig. Gef.: C, 67.81; H, 5.55. $C_{15}H_{14}BCo$ ber.: C, 68.24; H, 5.35%.

¹H-NMR-Spektrum (δ -Werte (ppm), $CDCl_3$, 270 MHz, gg. int. TMS): 7.88 m (2 H_o), 7.33 m (2 H_m , H_p); 6.21 dd (3-H, 5-H), 6.01 t (4-H), 5.63 d (2-H, 6-H); J_{23} 9.3, J_{34} 5.9, J_{24} 1.1; 3.95 s (C_4H_4). δ (¹¹B) 22.0 ppm in $CDCl_3$, gg. ext. $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. MS: m/e ($I_{rel.}$) 264 (100; M^+), 212 (28; $M - C_4H_4$), 186 (66; $M - C_6H_6$), 153 (18; $C_5H_5BC_6H_5^+$), 151 (18; 153 - H_2), 127 (25; 153 - C_2H_2), 59 (23; Co^+).

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

Literatur

- 1 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, W. Koch, E. Raabe und D. Schmitz, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 225.
- 2 M.C. Böhm, R. Gleiter, G.E. Herberich und B. Hessner, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- 3 G.E. Herberich und G. Greiss, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3413.
- 4 G.E. Herberich, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Herausgeber), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 381.
- 5 G.E. Herberich und H.J. Becker, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 439.
- 6 M. Rosenblum und B. North, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1060.
- 7 M. Rosenblum, B. North, D. Wells und W.P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1239.
- 8 R.G. Amiet und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1059.
- 9 P.E. Riley und R.E. Davies, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 157.
- 10 G.E. Herberich, H.J. Becker und C. Engelke, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 265.
- 11 G.E. Herberich und A.K. Naithani, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 1.
- 12 E.O. Fischer und C. Palm, *Chem. Ber.* 91 (1958) 1725.
- 13 P. McArdle und A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 717.
- 14 L.R. Byers und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 680.
- 15 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3721.