

AZABOROLINYL-KOMPLEXE

XIV *. OXIDATIONSREAKTIONEN AN BIS(η^5 -1,2-AZABOROLINYL)COBALT-SANDWICKKOMPLEXEN

GÜNTER SCHMID *, UWE HÖHNER, DETLEF KAMPMANN, DAGMAR ZAIKA
 und ROLAND BOESE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstr. 5-7, 4300 Essen 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 8. Juni 1983)

Summary

The oxidation of the crystalline paramagnetic bis(1-alkyl(-trimethylsilyl)-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolanyl)cobalt sandwich complexes (I) (alkyl = CH₃, C(CH₃)₃) with iodine vapour leads to the diamagnetic cobalticinium analogous 18-electron cations in II. They are isolated as tri- and penta-iodide mixtures. The polyiodide ions I₃⁻ and I₅⁻ do not exert a distinct influence on the protons of the cations as is shown by the ¹H NMR spectra. Pure compounds are obtained as PF₆⁻ salts III by oxidation with the ferricinium cation. According to the ¹H NMR spectra the cations in II and III consist of isomers as the starting complexes, differing from each other by the clockwise (B–N/B–N) or anti-clockwise (B–N/N–B) orientation of the rings. The synthesis and X-ray structure analysis of the so far unknown bis(1,2-dimethyl- η^5 -1,2-azaborolanyl)cobalt (Ia) are described.

Zusammenfassung

Die Oxidation der kristallinen paramagnetischen Bis(1-alkyl(-trimethylsilyl)-2-methyl- η^5 -1,2-azaborolanyl)cobalt-Sandwichkomplexe (I) (Alkyl = CH₃, C(CH₃)₃) mit Joddampf führt zu den diamagnetischen Cobalticinium-analogen 18-Elektronen-Kationen in II. Sie werden als Tri- und Penta-iodid-Gemische isoliert. Die Poly-Jodidionen I₃⁻ und I₅⁻ üben auf die Protonen des Kations keinen unterschiedlichen Einfluss aus, wie die ¹H-NMR-Spektren zeigen. Einheitliche Verbindungen werden bei der Oxidation mit dem Ferricinium-Kation in Form der PF₆⁻-Salze III erhalten. Die Kationen in II und III bestehen nach Aussage der ¹H-NMR-Spektren wie die Ausgangskomplexe I aus Isomeren, die sich voneinander in der gleich- (B–N/B–N) bzw. gegenläufigen (B–N/N–B) Anordnung der Ringe

* XIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

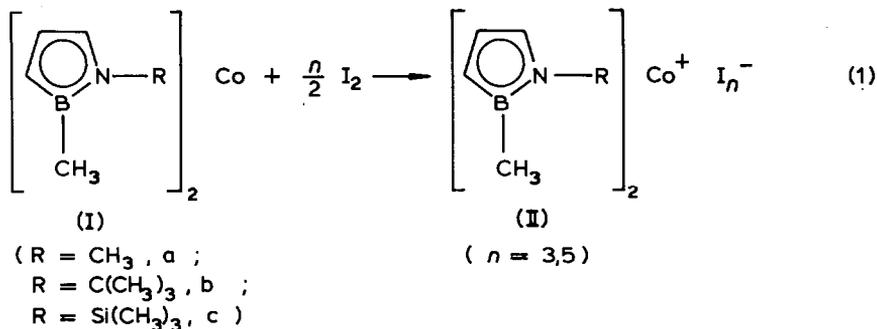
unterscheiden. Die Synthese und Röntgenstrukturanalyse des bislang unbekanntes Bis(1,2-dimethyl- η^5 -1,2-azaboroliny)cobalts (Ia) werden beschrieben.

Einleitung

Zu den auffälligsten Eigenschaften des paramagnetischen Cobaltocens gehört seine leichte Oxidierbarkeit zum sehr stabilen diamagnetischen Cp_2Co^+ [2-7]. Die isoelektronische Verwandtschaft der Azaboroliny-Sandwichkomplexe mit den Metallocenen liess auch eine Untersuchung verschieden substituierter Bis(η^5 -1,2-azaboroliny)cobalt-Sandwichkomplexe hinsichtlich ihrer Oxidierbarkeit zu den diamagnetischen Kationen sinnvoll erscheinen, nicht zuletzt, um die Verbindungen kernresonanzspektroskopisch zugänglich zu machen. Röntgenstrukturanalysen an verschiedenen Azaboroliny-Sandwichkomplexen zeigten stets das Vorliegen von zwei Isomeren [8,9] die bei diamagnetischen Verbindungen, z.B. bei den Eisen-Derivaten, auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu unterscheiden sind [8,10]. Nachdem verschiedene Oxidationsversuche mit Halogenen in Lösung, mit Fe^{3+} sowie mit AgBF_4 fehlgeschlagen waren, fanden wir nun zwei Synthesewege für $(\text{Ab})_2\text{Co}^+$ (Ab = Azaboroliny-Ligand): die Oxidation von $(\text{Ab})_2\text{Co}$ -Kristallen mit Joddampf sowie von $(\text{Ab})_2\text{Co}$ -Lösungen mit Cp_2Fe^+ .

Präparative Ergebnisse

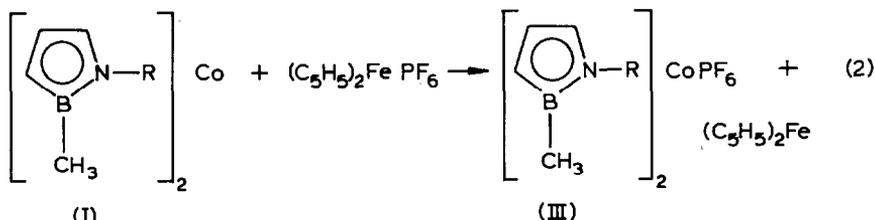
Bedampft man durch Sublimation erhaltene Kristalle von Ia-Ic mit Jod i. Vak. über 1-2 Tage, so färben sich die grünen Kristalle dunkelbraun und zerfallen. Überschüssiges Jod und nichtumgesetzte Ausgangskomplexe lassen sich leicht mit Petroether lösen, die Cobalticiniumsalze bleiben ungelöst.



Die Darstellungsart von IIa-IIc erlaubt es nicht, das Jod exakt stöchiometrisch zu verwenden. Die isolierten Komplexe bestehen aus einem relativ genauen 1:1-Gemisch der Tri- und Penta-jodide, die sich nicht voneinander trennen lassen. Sobald die Verbindungen mit Lösungsmitteln wie THF oder Aceton behandelt werden, können sie nicht mehr unverändert isoliert werden. Bei den vorgenommenen Isolierungsversuchen entstehen stets ölige Produkte, die undefinierte Mengen Lösungsmittel enthalten. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund, warum die versuchten Oxidationsreaktionen mit Brom und Jod in Lösung nicht zum Erfolg führten.

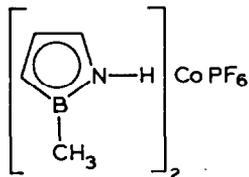
Auch die Komplexe Ib und Ic bilden je zwei Isomere, die sich, wie alle anderen Azaborolinyl-Sandwichkomplexe, durch die Gleich- (B-N/B-N) bzw. Gegenläufigkeit (B-N/N-B) der Ringe voneinander unterscheiden [8,10]. Obgleich von Ia nur die Röntgenstruktur eines Isomers vorliegt (B-N/B-N), ist jedoch von der Existenz auch des B-N/N-B-Isomers auszugehen. Zur Durchführung der Reaktionen nach Gl. 1 wurden von Ia und Ic die Isomerengemische, von Ib dagegen das reine B-N/B-N-Isomer verwendet, um zu prüfen, ob die Bildung der Tri- bzw. Pentajodide an eine Isomerenform gebunden ist.

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lassen sich die Trijodide und Pentajodide nicht unterscheiden. Man erhält lediglich die typischen Spektren der Isomerengemische. Auch bei Oxidationsreaktionen des Cobaltocens mit Jod werden neben Mono- auch Tri-, Penta- und Polyjodide erhalten, die sich allerdings in reiner Form darstellen lassen. Auch sie unterschieden sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum praktisch nicht. So werden z.B. für die Cp-Protonen im $\text{Cp}_2\text{Co}^+\text{I}^-$ 4.12, im $\text{Cp}_2\text{Co}^+\text{I}_3^-$ 4.13 ppm gefunden [11]. Einheitliche Verbindungen in bezug auf das Anion erhält man nach Gl. 2 in THF:



(R = CH₃, a ;
R = C(CH₃)₃, b)

IIIa und IIIb lassen sich durch Petrolether als gelbe bzw. orangefarbene Feststoffe ausfällen, während Ferrocen in Lösung bleibt. Beim Versuch, Ic entspr. Gl. 2 zu oxidieren, findet Abspaltung der Si(CH₃)₃-Gruppe, wahrscheinlich in Form von FSi(CH₃)₃, statt. Das Reaktionsprodukt zeigt im IR-Spektrum bei 3380 cm⁻¹ eine N-H-Valenzschwingung. Die ^{11}B - und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind mit der Existenz von



in guter Übereinstimmung, doch konnte bislang keine analysenreine Verbindung erhalten werden. IIa-IIc sowie IIIa und IIIb werden in Ausbeuten von über 90% erhalten.

Spektroskopische Untersuchungen und Diskussion

Die Kationen in IIa-IIc bzw. in IIIa und IIIb sind diamagnetisch und isoelektronisch mit den entsprechenden Eisenverbindungen und können daher $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht und mit diesen verglichen werden.

TABELLE 1

^1H - UND ^{11}B -NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON IIa–IIc, IIIa und IIIb (ppm gegen TMS bzw. BF_3 -Etherat, in $\text{THF-}d_8$, J in Hz)

Verbindung	R	$\delta(^1\text{H})$				$\delta(^{11}\text{B})$
		B- CH_3	H^3	H^4	H^5	
	CH_3					
IIa (B-N/B-N-		0.65(3)	4.48(1)	5.88(1)	6.81(1)	
B-N/N-B)-Gemisch	3.39(6)	s	d, J 5	d, J 5	br. s	23 ± 1
		0.59(3)	4.68(1)	5.81(1)	6.62(1)	
		s	d, J 4.5	d, J 4.5	br. s	
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$					
IIb (B-N/B-N)-Isomer	1.59(9)	0.75(3)	4.76(1)	6.01(1)	7.02(1)	24 ± 1
		s	d, J 4.5	d, J 4.5	br. s	
	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$					
IIc (B-N/B-N-		0.61(3)	5.09(1)	6.05(1)		
B-N/N-B)-Gemisch	0.02(18)	s	d, J 4.5	d, J 4.5	6.74(2)	24 ± 1
		0.56(3)	4.90(1)	6.14(1)	br. s	
		s	d, J 4	d, J 4		
	CH_3					
IIIa (B-N/B-N-	3.21(3)	0.53(3)	4.30(1)	5.76(1)	6.66(1)	
B-N/N-B)-Gemisch		s	d, J 4	d, J 4.5	br. s	22 ± 1
		3.13(3)	0.56(3)	4.56(1)	5.73(1)	6.52(1)
		s	s	m	m	br. s
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$					
IIIb (B-N/B-N-	1.48(9)	0.62(3)	4.67(1)	5.88(1)	6.92(1)	
B-N/N-B)-Gemisch		s	d, J 4	d, J 4	br. s	24 ± 1
		1.45(9)	0.71(3)	4.84(1)	5.88(1)	6.80(1)
		s	s	d, J 5	d, J 4.5	br. s

Tabelle 1 enthält die ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten der Komplexe IIa–IIc sowie IIIa und IIIb.

Beim Vergleich der ^1H -NMR-Signale mit denen der gleich substituierten neutralen Eisenverbindungen [8,10] fällt eine dramatische Tieffeldverschiebung der Ringprotonensignale auf. Sie beträgt z. Teil mehr als 2 ppm für H^5 , etwa 1.4–1.8

ppm für H^4 und 1.1–1.4 ppm für H^3 . Die generelle Tieffeldverschiebung führen wir auf den Einfluss der Positiven Ladung in II und III auf die Liganden zurück. Auch die Protonen im Cobalticinium-Kation sind gegenüber jenen im Ferrocen tieffeldverschoben, wobei wie bei II und III eine gewisse Abhängigkeit von der Art der Anionen beobachtet wird [12,13]. Obgleich mangels geeigneter Kristalle von den hier diskutierten Komplexen II und III noch keine Röntgenstrukturanalysen vorliegen, kann man davon ausgehen, dass das Cobaltatom wie in den Eisenverbindungen sich jeweils ober- bzw. unterhalb der Ringmitten befindet. Dies ist in den neutralen Cobaltkomplexen I nicht der Fall [8,9]. Der Befund, dass die N-benachbarten Protonen H^5 die stärkste, die B-benachbarten Protonen H^3 dagegen die geringste Tieffeldverschiebung erfahren, führen wir darauf zurück, dass der Stickstoff mit dem nunmehr zentral gebundenen Cobalt viel stärker in Wechselwirkung tritt als in den neutralen Komplexen, bei denen die Cobaltatome gerade vom Stickstoff weggerückt sind. Demnach werden auch die N-benachbarten H-Atome von der "Zentrierung" der Metallatome in den Kationen stärker beeinflusst als H^4 , und diese stärker als H^3 . Dass auch die Boratome die positive Ladung des Cobalts spüren, geht aus den ^{11}B -Daten hervor. Im Gegensatz zu den Eisenkomplexen, wo ^{11}B -Signale bei 13–14 ppm * beobachtet werden [8,10], liegen die Signale für die Cobalticinium-Komplexe bei 23–24 ppm, also ca. 10 ppm tieffeldverschoben. Gegenüber den entsprechenden 1,2-Azaborolinylianionen ist bei II und III eine erwartete Hochfeldverschiebung eingetreten, die mit 3–6 ppm naturgemäss kleiner als bei den neutralen Eisenverbindungen sein muss.

Röntgenstrukturanalyse des B–N/B–N-Isomeren von Ia

Ein Kristall der Abmessungen $0.045 \times 0.03 \times 0.022$ cm wurde für die kristallographische Messung auf einem Syntex R 3-Vierkreisdiffraktometer ausgewählt und unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einer Glaskapillare eingeschmolzen. Die Zelldimensionen wurden durch kleinste Quadrate-Verfeinerung eines Satzes von 25 starken Reflexen im Bereich $20^\circ < 2\theta < 25^\circ$ bestimmt. Von 3485 im Bereich $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$ mit $2\theta: \omega$ -96 step scan gemessenen Intensitäten waren nach einer Profilanalyse mit erlerntem Profil [14,15] 2769 beobachtet ($F_0 \leq 4.5\sigma(F)$). Die Strukturlösung nach direkten Methoden und die Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode durch Minimalisieren von $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$ erfolgte mit Hilfe des SHELXTL-Programmes auf dem Rechner NOVA 3/12 von Data General, wobei die Streufaktoren des SHELXTL-Programmes [16] benutzt wurden. Eine Differenz-Fouriersynthese erbrachte die Atomlagen der Wasserstoffatome. Die Methylgruppen wurden dann als starre Gruppen (C–H-Abstand 0.96 Å, H–C–H-Winkel 109.5°) mit je gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome in die Verfeinerung einbezogen (Wasserstoffatome an C(6,A), $U_{\text{iso}} = 0.147(7)$; C(7,A), $U_{\text{iso}} = 0.122(6)$; C(6,B), $U_{\text{iso}} = 0.135(7)$; C(7,B), $U_{\text{iso}} = 0.147(7)$). Die Wasserstoffatome am Heterocyclus wurden mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

Kristall- und Strukturdaten: a 7.506(1), b 7.654(1), c 11.261(2) Å; α 74.45(1), β 87.57(1), γ 86.26(1)°; V 621.8(2) Å³; Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z = 2$; $D_{\text{ber}} = 1.32$

* Der in Lit. 8 angegebene Wert von 22 ppm für die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -substituierte Eisenverbindung ist auf einen Messfehler zurückzuführen und liegt nach neueren zuverlässigen Messungen bei 14 ppm.

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN UND ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER DER FORM $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}a^*b^*hk + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kib^*c^*)]$ BZW. ISOTROPE TEMPERATURPARAMETER DER FORM $\exp[-8\pi^2U_{\text{iso}}(\sin\theta/\lambda)^2]$ FÜR 1a (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	U_{11}/U_{iso}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1A)	0.5	1	0.5	0.0440(2)	0.0418(2)	0.0465(2)	-0.0163(1)	-0.0006(1)	-0.0007(1)
C(2B)	1	1	0	0.0547(2)	0.0416(2)	0.0485(2)	-0.0132(1)	-0.0064(1)	0.0034(1)
B(2,A)	0.6391(3)	1.2127(3)	0.5570(2)	0.053(1)	0.050(1)	0.053(1)	-0.022(1)	-0.001(1)	-0.003(1)
B(2,B)	1.0085(3)	0.7585(3)	-0.0770(2)	0.057(1)	0.044(1)	0.051(1)	-0.012(1)	0.002(1)	0.004(1)
N(1,A)	0.5096(2)	1.2948(2)	0.4598(2)	0.058(1)	0.044(1)	0.048(1)	-0.014(1)	-0.000(1)	-0.001(1)
N(1,B)	0.8852(2)	0.7344(2)	0.0292(2)	0.060(1)	0.048(1)	0.052(1)	-0.011(1)	-0.004(1)	-0.002(1)
C(3,A)	0.5242(3)	1.0946(2)	0.6575(2)	0.067(1)	0.051(1)	0.044(1)	0.017(1)	-0.000(1)	-0.002(1)
C(3,B)	1.1829(3)	0.7935(3)	-0.0266(2)	0.055(1)	0.055(1)	0.084(2)	-0.027(1)	-0.007(1)	0.009(1)
C(4,A)	0.3459(3)	1.1163(3)	0.6170(2)	0.057(1)	0.053(1)	0.062(1)	-0.023(1)	0.013(1)	-0.006(1)
C(4,B)	1.1545(3)	0.7825(3)	0.0990(2)	0.078(1)	0.054(1)	0.075(1)	-0.018(1)	-0.034(1)	0.013(1)
C(5,A)	0.3412(3)	1.2252(3)	0.4952(2)	0.052(1)	0.053(1)	0.069(1)	-0.026(1)	-0.006(1)	0.006(1)
C(5,B)	0.9731(3)	0.7605(3)	0.1296(2)	0.089(2)	0.048(1)	0.046(1)	-0.008(1)	-0.008(1)	0.000(1)
C(6,A)	0.5418(3)	1.4112(3)	0.3359(2)	0.099(2)	0.053(1)	0.056(1)	-0.008(1)	0.002(1)	-0.002(1)
C(6,B)	0.6948(3)	0.7072(4)	0.0363(3)	0.068(1)	0.078(2)	0.089(2)	-0.016(1)	0.010(1)	-0.021(1)
C(7,A)	0.8417(3)	1.2566(4)	0.5459(3)	0.060(1)	0.088(2)	0.082(2)	-0.034(1)	-0.001(1)	-0.015(1)
C(7,B)	0.9532(3)	0.7427(3)	-0.2070(2)	0.091(2)	0.065(1)	0.057(1)	-0.023(1)	-0.007(1)	0.002(1)
H(3,A)	0.553(3)	1.012(3)	0.735(2)	0.073(6)					
H(3,B)	1.281(3)	0.823(3)	-0.069(2)	0.069(6)					
H(4,A)	0.244(2)	1.066(2)	0.663(2)	0.059(5)					
H(4,B)	1.237(2)	0.793(3)	1.153(2)	0.070(6)					
H(5,A)	0.232(3)	1.271(3)	0.439(2)	0.071(6)					
H(5,B)	0.911(3)	0.749(3)	0.208(2)	0.073(6)					

g/cm³, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha, \text{Graphitmonochromator})$ 0.71069 Å; $\mu = 13.45 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 258$; T 292 K; $R = 0.033$; $R_w = 0.039$ ($w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 3 \times 10^{-4} F_0^2$); Goodness-of-fit 1.608; Maximum shift/error = 0.25; Mittlerer shift/error = 0.03; maximale bzw. minimale Restelektronendichte-0.22 bzw. 0.36e/Å³.

Tabelle 3 enthält die wichtigsten Bindungsparameter von Ia.

Die Elementarzelle des untersuchten Ia-Isomers enthält 2 unabhängige zentrosymmetrische Moleküle, von denen eines in Fig. 1 wiedergegeben ist. Wie Tab. 3 ausweist, sind die Bindungsparameter in beiden Molekülen praktisch gleich. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass die beiden Azaborolinyrringe dergestalt auf Lücke stehen, dass die B- bzw. N-gebundenen Methylgruppen jeweils entgegengesetzte Positionen im Molekül einnehmen. Diese Strukturart haben wir auch bei anderen 1,2-Azaborolinyl-Sandwichkomplexen gefunden [1,8–10]. Im übrigen ähneln die Bindungslängen und -winkel weitgehend denen in anderen Bis(η^5 -1,2-azaborolinyl)cobalt-Sandwichkomplexen [8,9,17] so dass sie hier im einzelnen nicht zu diskutieren sind. Es sei lediglich darauf hingewiesen, dass auch in dem untersuchten Isomer von Ia das Cobalt-Atom wie erwartet um 0.15 Å aus dem Zentrum der Ringe gewandert ist, woraus sich die relativ langen Co–N- und Co–B-Abstände ergeben.

TABELLE 3

WICHTIGE BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND -WINKEL (°) DES B–N/B–N-ISOMEREN VON IA (Standardabweichungen in Klammern)

Molekül A Abstände		Winkel	
Co(A)–N(1,A)	2.185(1)	N(1,A)–B(2,A)–C(3,A)	102.8(2)
Co(A)–B(2,A)	2.234(2)	B(2,A)–C(3,A)–C(4,A)	108.1(1)
Co(A)–C(3,A)	2.106(2)	C(3,A)–C(4,A)–C(5,A)	109.2(2)
Co(A)–C(4,A)	2.057(2)	C(5,A)–N(1,A)–B(2,A)	109.9(1)
Co(A)–C(5,A)	2.021(2)		
N(1,A)–B(2,A)	1.476(3)		
B(2,A)–C(3,A)	1.521(3)		
C(3,A)–C(4,A)	1.417(3)		
C(4,A)–C(5,A)	1.402(3)		
C(5,A)–N(1,A)	1.404(3)		
N(1,A)–C(6,A)	1.461(2)		
B(2,A)–C(7,A)	1.571(3)		
Molekül B			
Co(B)–N(1,B)	2.198(2)	N(1,B)–B(2,B)–C(3,B)	103.4(2)
Co(B)–B(2,B)	2.239(2)	B(2,B)–C(3,B)–C(4,B)	107.9(2)
Co(B)–C(3,B)	2.100(2)	C(3,B)–C(4,B)–C(5,B)	109.2(2)
Co(B)–C(4,B)	2.055(2)	C(5,B)–N(1,B)–B(2,B)	109.5(2)
Co(B)–C(5,B)	2.030(2)		
N(1,B)–B(2,B)	1.461(3)		
B(2,B)–C(3,B)	1.516(3)		
C(3,B)–C(4,B)	1.402(4)		
C(4,B)–C(5,B)	1.400(3)		
C(5,B)–N(1,B)	1.398(3)		
N(1,B)–C(6,B)	1.454(3)		
B(2,B)–C(7,B)	1.576(3)		

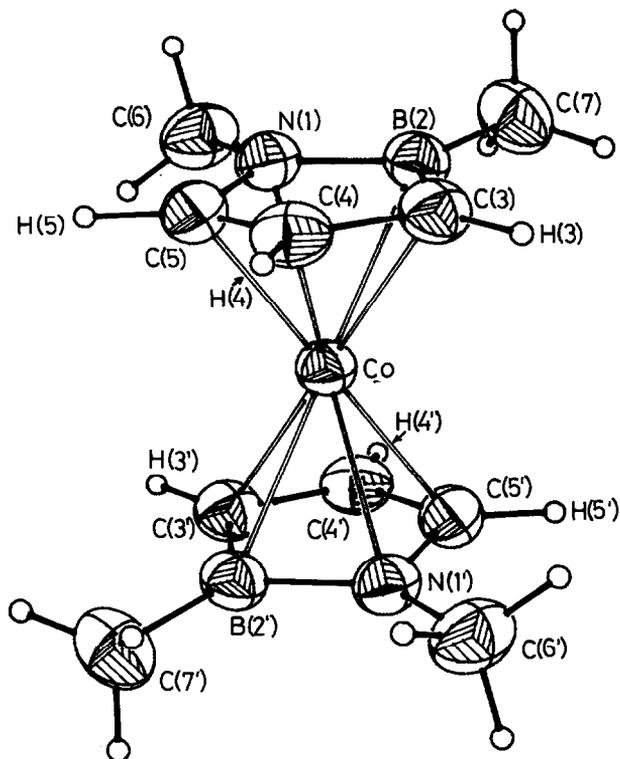


Fig. 1. Molekülstruktur des B–N/B–N-Isomeren von Ia (Molekül A, 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die Radien der Wasserstoffatome sind willkürlich gewählt.)

Beschreibung der Versuche

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert, frisch destilliert und stickstoffgesättigt. Die Analysen fertigte das Analytische Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Essen an. Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Gerät XL-200 von Varian aufgenommen.

Darstellung von Bis(1,2-dimethyl- η^5 -1,2-azaborolynyl)cobalt (Ia)

1.12 g wasserfreies CoBr_2 (5.1 mMol) werden in 20 ml THF gelöst, auf -40°C abgekühlt und tropfenweise mit einer frisch bereiteten Lösung von 9.9 mMol 1,2-Dimethyl-1,2-azaborolynyllithium [10] versetzt. Das grüne Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt, 1 h gerührt und im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Den Rückstand nimmt man in 70 ml Petrolether ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) auf, frittet von Ungelöstem ab und entfernt das Lösungsmittel erneut. Aus dem hinterbleibenden dunkelgrünen, öligen Rückstand sublimieren bei $50^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr 0.98 g grün-schwarze Kristalle (79.8%, bezogen auf eingesetztes Li-Salz). (Gef.: C, 49.53; H, 7.62; N, 11.03. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{CoN}_2$ ber.: C, 48.69; H, 7.30; N, 11.36%. Molmasse gef. (MS) 247; ber. 246.7).

Darstellung der Bis(1-alkyl(-trimethylsilyl)-2-methyl- η^5 -1,2-azaboroliny)cobalt-polyjodide (IIa–IIc)

Man sublimiert die Verbindungen (ca. 0.5 g) Ia, Ib oder Ic bei ca. 60°C/10⁻⁴ Torr in ein Schlenkgefäß, in dem sich ein ausreichender Jodvorrat befindet und lässt den sich einstellenden Joddampf 1–2 Tage auf die Kristalle einwirken. Dabei verlieren diese ihre grüne Farbe und wandeln sich in ein dunkelbraunes pulveriges Produkt um. Zur Entfernung überschüssigen Jodes bzw. nicht umgesetzter Ausgangskomplexe wird mehrfach mit Petrolether (40–60°C) gewaschen. Die entstandenen Polyjodide IIa, IIb und IIc lösen sich nur in polaren Lösungsmitteln wie z.B. THF. Hierin sind die Verbindungen einige Zeit stabil, doch erhält man beim Entfernen des Lösungsmittels nur THF-haltige Öle.

IIa: Reaktionszeit 24 h, Ausbeute 90%, bezogen auf eingesetzt Ia.

(Gef.: C, 15.18; H, 2.23; N, 3.41; I, 67.50. C₁₀H₁₈B₂CoI₄N (1/1-I₃/I₅-Gemisch) ber.: C, 15.92; H, 2.39; N, 3.71; I, 67.30%).

IIb: Reaktionszeit 14 h, Ausbeute 90%, bezogen auf eingesetztes Ib.

(Gef.: C, 23.72; H, 3.86; N, 3.31; I, 59.8. C₁₆H₃₀B₂CoI₄N₂ (1/1-I₃/I₅-Gemisch) C, 22.92; H, 3.61; N, 3.34; I, 60.53%).

IIc: Reaktionszeit 32 h, Ausbeute 93%, bezogen auf eingesetztes Ic. (Gef.: C, 18.79; H, 3.83; N, 3.02; I, 57.50. C₁₄H₃₀B₂CoI₄N₂Si₂ (1/1-I₃/I₅-Gemisch) ber.: C, 19.31; H, 3.47; N, 3.22; I, 58.30%).

Darstellung von Bis(1,2-dimethyl- η^5 -1,2-azaboroliny)cobalt-hexafluorophosphat (IIIa)

0.26 g Ia (1.1 mMol), gelöst in 50 ml THF, werden bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0.35 g Cp₂FePF₆ in 30 ml THF tropfenweise versetzt. Anschliessend erhitzt man 2 h auf 60°C und rührt weitere 12 h bei Raumtemperatur. Durch Zugabe von 40 ml Petrolether (40–60°C) fallen 0.41 g IIIa (95%) in Form eines hellgelben Feststoffes aus, der abgefrittet, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. (Gef.: C, 30.85; H, 4.54; N, 6.74. C₁₀H₁₈B₂CoF₆N₂P ber.: C, 30.62; H, 4.63; N, 7.15%).

Darstellung von Bis(1-t-butyl-2-methyl- η^5 -1,2-azaboroliny)cobalt-hexafluorophosphat (IIIb)

Eine Lösung von 1.02 g Ib (3.0 mMol) in 30 ml THF wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1.0 g (3.0 mMol) Cp₂FePF₆ in 20 ml THF versetzt und 3 h gerührt. Zugabe von 40 ml Petrolether (40–60°C) führt zur Ausfällung von 1.38 g IIIb (96%) in Form orangeroter, feiner Nadelchen, die abgefrittet, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. (Gef.: C, 40.75; H, 6.30; N, 5.70. C₁₆H₃₀B₂CoF₆N₂P ber.: C, 40.36; H, 6.35; N, 5.88%).

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Herrn D. Bläser danken wir für die Mithilfe bei der Röntgenstrukturanalyse, Herrn H. Bandmann für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

Literatur

- 1 G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Bläser und R. Boese, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E.O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. B, 8 (1953) 1.
- 3 E.O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. B, 8 (1953) 217.
- 4 E.O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. B, 8 (1953) 327.
- 5 S. Katz, J.F. Weiher und A.F. Voight, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 6459.
- 6 G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 6148.
- 7 C. Furlani und I. Collamati, Chem. Ber., 95 (1962) 2928.
- 8 G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann und R. Boese, Chem. Ber., 115 (1982) 3830.
- 9 G. Schmid und R. Boese, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 485.
- 10 G. Schmid, U. Höhner, D. Kampmann, D. Zaika und R. Boese, Chem. Ber., 116 (1983) 951.
- 11 M. van den Akker und F. Jellinek, Recueil, 91 (1971) 1101.
- 12 Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungsband zur 8. Auflage, Band 5, Cobalt-Organische Verbindungen, Teil 1, Springer-Verlag 1973.
- 13 Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungsband zur 8. Auflage, Band 14, Eisen-Organische Verbindungen, Teil A, Ferrocen I. Springer-Verlag 1974.
- 14 W. Clegg, Acta Crystallogr., A37 (1981) 22.
- 15 R. Diamond, Acta Crystallogr., A25 (1969) 43.
- 16 G.M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programm zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Universität Göttingen 1981.
- 17 S. Amirkhalili, R. Boese, U. Höhner, D. Kampmann, G. Schmid und P. Rademacher, Chem. Ber., 115 (1982) 732.