

Metall-Bor-Verbindungen – Probleme und Aspekte

Von Günter Schmid^[*]

„Echte“ Metall-Bor-Verbindungen sind seit ungefähr zehn Jahren bekannt. Die Bindungsbeziehungen zwischen Metall- und Boratomen können vielfältig sein: Neben einfachen kovalenten Bindungen treten koordinative sowie Bor-Metall-Mehrzentrenbindungen auf. In jüngster Zeit ist es auch gelungen, π -Komplexe von Übergangsmetallen mit Bor-Stickstoff-Systemen und Metallkomplexe mit Bor(t)-Verbindungen als Liganden darzustellen.

1. Einleitung

Es ist bemerkenswert, daß bis vor wenigen Jahren nur nichtmetallische und metallähnliche Elemente als Liganden in Borverbindungen vorzufinden waren. Sieht man von den länger bekannten Metallboriden ab^[**], so existierten bis etwa 1960 keine Verbindungen des Bors mit Metallen. Zwar wurden schon früher einige Beispiele dafür beschrieben, doch sind diese aufgrund unserer heutigen Kenntnisse nicht zu den Metall-Bor-Verbindungen im engeren Sinn zu zählen, da sie keine direkten Bindungen Metall-Bor aufweisen. Hierzu gehören z.B. Alkalimetall-Addukte von Arylboranen wie $(C_6H_5)_3BNa$, über die schon 1924 Krause^[1] berichtete, welche man jedoch eher als Spezies des Typs $Na_2[(C_6H_5)_3B-C_6H_4-B(C_6H_5)_3]$ ohne Metall-Bor-Bindungen aufzufassen hat^[2]. Eine ähnliche Problematik ist dem „Dibutylborkalium“ $(n-C_4H_9)_2BK$ ^[3-5] eigen, über das wir derzeit sicher nur wissen, daß es gegenüber verschiedenen Reaktionspartnern als Dibutylboryl-Überträger fungieren kann, was unter anderem zur Entdeckung der Borylketone $(n-C_4H_9)_2B-CO-R$ führte^[4]. Das letzte Jahrzehnt bescherte uns eine Fülle „echter“ Metall-Bor-Verbindungen mit verschiedenartigen Bindungsbeziehungen zwischen Bor- und Metallatomen. Dies erscheint in Anbetracht der vielen Bor-Nichtmetall-Verbindungen nicht überraschend, besteht doch kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied beispielsweise zwischen einer kovalenten Bor-Kohlenstoff- und einer ebensolchen Bor-Metall-Bindung. Vielmehr kann man gerade wegen der geringen Elektronegativitätsunterschiede zwischen Metallen und dem Bor auf stabile Bindungen zwischen diesen Elementen schließen.

[*] Prof. Dr. G. Schmid

Institut für Anorganische Chemie der Universität
355 Marburg, Gutenbergstraße 18

[**] Die polymeren Metallboride seien aus dieser Betrachtung der Bor-Metall-Chemie – welche sich im wesentlichen auf niedermolekulare Verbindungen beschränkt – ausgeschlossen.

[1] E. Krause u. A. v. Grosse: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Bornträger, Berlin 1937.

[2] R. Köster u. H. Polychronou, zitiert in Advan. Organometal. Chem. 2, 257 (1964).

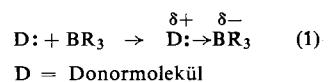
[3] R. W. Auten u. Ch. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3398 (1952).

[4] G. Schmid u. H. Nöth, Chem. Ber. 101, 2502 (1968).

[5] G. Schmid, Dissertation, Universität München 1965.

2. Koordinative Metall-Bor-Bindung

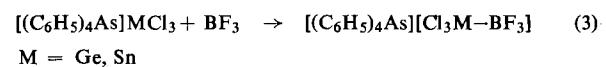
In den meisten seiner Verbindungen ist das Bor trigonal-planar von Liganden umgeben, wobei ihm sp^2 -Konfiguration zugeschrieben wird. Durch Umhybridisierung kann es sp^3 -Charakter annehmen, was mit einem Energiegewinn einhergeht; seine Koordinationszahl erhöht sich dabei auf 4, seine L-Schale wird zum Elektronenoktett aufgefüllt. Solche Umhybridisierung kommt leicht durch Adduktbildung mit Elektronendonoren zustande.



Naturgemäß hängt die Stabilität der Donor-Acceptor-Bindung vom Donor- und Acceptorvermögen der Reaktionspartner ab. So bilden die Borhalogenide als starke Lewis-Säuren stabile Additionsverbindungen mit Aminen, Phosphanen, Äthern oder Sulfiden. Zahlreiche Metallkomplexe haben nichtbindende Elektronenpaare und können als Lewis-Basen wirken. Die Addition solcher Basen an lewis-acide Borane BR_3 ergibt, falls der Angriff von BR_3 nicht an anderer Stelle einsetzt, koordinative Metall-Bor-Bindungen. Typische Metallbasen sind die Cyclopentadienylhydride des Molybdäns, Wolframs und Rheniums. Auch Hauptgruppenmetalle sind in komplexen Anionen mit freien Elektronenpaaren ausgestattet. Mit Triphenylgermanat(II) als Basenkomponente wurde so die erste Metall-Bor-Verbindung mit koordinativer Bindung synthetisiert^[6].



Inzwischen kennt man weitere Verbindungen dieser Art, die sich am besten aus den Tetraphenylarsonium-Salzen $[(C_6H_5)_4As]MX_3$ und Boranderivaten BR_3 darstellen lassen^[7,8]:

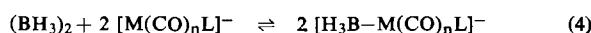


[6] D. Seyferth, G. Raab u. O. S. Grimme, J. Org. Chem. 26, 3034 (1961).

[7] M. P. Johnson, D. F. Shriver u. S. A. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1588 (1966).

[8] D. F. Shriver, Vortrag, IX. Int. Congr. Coordinat. Chem., St. Moritz 1966.

Umfassender untersucht wurden bisher Boranaddukte von Übergangsmetallkomplexen. Die Carbonylmetallat-Ionen von Mangan, Rhenium und Kobalt setzen sich mit Diboran-6 ins Gleichgewicht [9]:



M = Mn, Re, Co; L = CO, P(C₆H₅)₃; n = 3,4

Während [Re(CO)₅]⁻ in Tetrahydrofuran-Lösung BH₃ sogar im Verhältnis 1:2 aufnimmt, liegt für M = Co das Gleichgewicht bei Raumtemperatur ganz auf der Seite der Komponenten. Auch [H₃B-Mn(CO)₅]⁻ verliert oberhalb -25 °C Diboran. Phosphan-Substitution einer CO-Gruppe erhöht hingegen die Basizität des Metallatoms so stark, daß sich für M = Mn und L = P(C₆H₅)₃ das Gleichgewicht (4) weitgehend nach rechts verschiebt.

Johnson und Shriver [10, 11] nutzten erstmals den basischen Charakter von Cyclopentadienyl-metallhydriden aus, um sie an Borane BR₃ zu addieren. (π-C₅H₅)₂MoH₂, (π-C₅H₅)₂WH₂ und (π-C₅H₅)₂ReH bilden mit BF₃ und BCl₃ 1:1-Addukte mit koordinativer Metall-Bor-Bindung (vgl. Abb. 1).

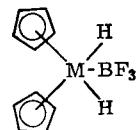


Abb. 1. Strukturvorschlag für (π-C₅H₅)₂MH₂ · BF₃.

Überraschend war der Befund, daß mit BH₃ keine entsprechenden stabilen Addukte entstehen, obgleich die Aciditätsreihenfolge gegenüber Aminen BH₃ > BF₃ ist. Nach Pearson [12] läßt sich dies darauf zurückführen, daß die Metallhydride als „harte“ Basen bevorzugt mit den „harten“ Säuren BF₃ oder BCl₃ reagieren; BH₃ gehört zu den „weichen“ Säuren.

Freie Elektronenpaare haben auch planar-quadratische d⁸-Komplexe im d_{z²}-Orbital. L₂Ir(CO)X und L₂Rh(CO)X (L = P(C₆H₅)₃, As(C₆H₅)₃; X = Halogen), gehen sehr leicht „oxidative Additionsreaktionen“ mit HCl [13, 14], CH₃J [15], Halogen [16], Cl₃SiH [17], ja sogar H₂ [18] unter Bildung oktaedrischer d⁶-Komplexe ein. Läßt man aber z.B. Bor-

[9] G. W. Parshall, J. Amer. Chem. Soc. 86, 361 (1964).

[10] M. P. Johnson u. D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 88, 301 (1966).

[11] D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3509 (1963).

[12] R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

[13] L. Vaska u. J. W. Diluzio, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2784 (1961).

[14] L. Vaska u. J. W. Diluzio, J. Amer. Chem. Soc. 84, 679 (1962).

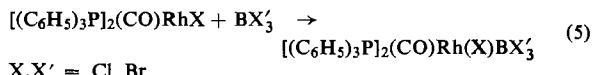
[15] R. F. Heck, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2796 (1964).

[16] L. Vallaiano, J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 288 (1958).

[17] A. J. Chalk u. J. F. Harrod, J. Amer. Chem. Soc. 87, 16 (1965).

[18] L. Vaska u. R. E. Rhodes, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4970 (1965).

halogenide in Benzol auf [(C₆H₅)₃P]₂Rh(CO)X einwirken, so entstehen hingegen nach



pentakoordinierte Rh^I-Komplexe [19]; die „reduktive“ Aufspaltung einer Bor-Halogen-Bindung unterbleibt. Bei gemischt-halogenierten Komplexen (X ≠ X') tritt partieller Halogenaustausch auf, der zu Isomerengemischen führt. Die νCO-Banden in den IR-Spektren der Addukte sind im Vergleich mit den borfreien Rhodiumverbindungen um 20 bis 70 cm⁻¹ kürzerwellig verschoben, was einer verstärkten positiven Partialladung am Metallatom entspricht. Die Existenz einer direkten Rh-B-Bindung bestätigen die ¹¹B-NMR-Spektren, in denen Rh-B-Kopplung zu beobachten ist (J_{Rh-B} = 145–146 Hz).

3. Kovalente Metall-Bor-Bindung

Kovalente Metall- und Nichtmetall-Bor-Bindungen haben ähnlichen Charakter. Man kann Verbindungen, in denen ein sp²-hybridisiertes Boratom direkt mit einem Metallatom oder -ion verknüpft ist, auch als einfache Boranderivate R₂BM auffassen, wobei M ein koordinativ abgesättigtes Metallatom bedeutet.

Die Stabilität der Metall-Bor-Bindung hängt weitgehend von den übrigen Liganden an B und M ab. Das unbesetzte Bor-p_z-Orbital kann in die Wechselwirkung mit den Liganden R einbezogen werden, sofern diese zur Rückbindung geeignet sind. Ist das nicht der Fall, sondern sind diese Liganden vielmehr elektronensaugender Art, so muß das Metallatom fähig sein, den Elektronenbedarf des Boratoms zu decken. Dies wird durch eine Wechselwirkung zwischen Metall-d-Elektronen und dem leeren Bor-p_z-Orbital möglich. Eine solche Metall-Bor-Verknüpfung gleicht der an vielen Beispielen verwirklichten kovalenten Metall-Metall- oder Metall-Halbmetall-Bindung. Die den Charakter einer Metall-Metall-Bindung bestimmenden (d→d)π-Anteile werden in der Metall-Bor-Bindung durch (d→p)π-Anteile ersetzt; die weniger günstigen Überlappungsverhältnisse der beteiligten Atomorbitale machen jedoch die Metall-Bor-Bindung wesentlich instabiler.

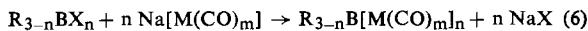
3.1. Boryl-carbonylmetall-Verbindungen

Zur Synthese kovalenter Bor-Metall-Verbindungen eignen sich besonders Carbonylmetall-Komplexe und ihre Phosphan- oder Cyclopentadienyl-Derivate; man findet normalerweise stabile Koordinationsverhältnisse vor, sodaß Ligandenaustauschreaktionen oder Umlagerungen mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen sind.

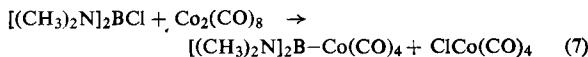
[19] P. Powell u. H. Nöth, Chem. Commun. 1966, 637.

3.1.1. Darstellung

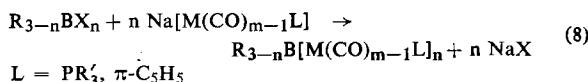
Die Einführung einer Borylgruppe in Carbonylmetall-Komplexe gelingt einfach durch Umsetzung von Halogenboranen mit Alkalimetallcarbonylmetallaten in Äthern bei Raumtemperatur.



Die Spaltung von Metall-Metall-Bindungen durch Halogenborane führt ebenfalls – wenn auch weniger allgemein – zu Metall-Bor-Verbindungen, z. B.:



Analog zu Gl. (6) und gemäß Gl. (8) sind auch phosphan- und cyclopentadienyl-substituierte Boryl-carbonylmétall-Verbindungen erhältlich. Die Phosphan-Komplexe übertreffen dabei an Stabilität die reinen Carbonylmétall-Derivate bei weitem.



In Tabelle 1 sind einige der nach Gl. (6) bis (8) darstellbaren Komplexe zusammengefaßt.

Tabelle 1. Typische Boryl-carbonylmetall-Verbindungen.

	Farbe	Fp (°C)	Lit.
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$	orangerot	60 (Zers.)	[20, 21]
$(\text{CH}_3)_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$	orangerot	85 (Zers.)	[5]
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Re}(\text{CO})_5$	gelb	60–65	[22]
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_4$	braun	langsame Zers.	[22]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_4$	braun	47 (Zers.)	[22]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	gelb	120	[23]
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	gelb	60–65	[22]
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	gelb	100 (Zers.)	[23]
$\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	gelb	65	[22]
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	braun	155 (Zers.)	[22]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$	braun	72 (Zers.)	[22]
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{Fe}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$	beige	113–116	[20]
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mo}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$	braun	85 (Zers.)	[24]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{W}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$	braun	75–80 (Zers.)	[24]

3.1.2. Chemische Eigenschaften

Bei den Boryl-carbonylmetall-Verbindungen lassen sich im allgemeinen drei Reaktionszentren unterscheiden, welche ihre chemischen Eigenschaften prägen:

- a) die Bor-Metall-Bindung,
 - b) die Liganden am Boratom,
 - c) die Liganden am Metallatom.

[20] H. Nöth u. G. Schmid, *Angew. Chem.* 75, 861 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 623 (1963).

[21] H. Nöth u. G. Schmid, J. Organometal. Chem. 5, 109 (1966).

[22] H. Nöth u. G. Schmid, Allg. Prakt. Chem. 17, 610 (1966).

[23] H. Nöth u. G. Schmid, Z. Anorg. Allg. Chem. 345, 69 (1966).

[24] G. Schmid u. H. Nöth, J. Organometal. Chem. 7, 129 (1967).

Während die Bor-Metall-Bindung sich praktisch in jedem Fall als reaktiv erweist, hängt die Reaktivität der *B*- und *M*-ständigen Liganden von deren Beschaffenheit ab. Die Schemata der Abbildungen 2 und 3 unterrichten über die wichtigsten Reaktionen derartiger Mn-B-Verbindungen [21, 23].

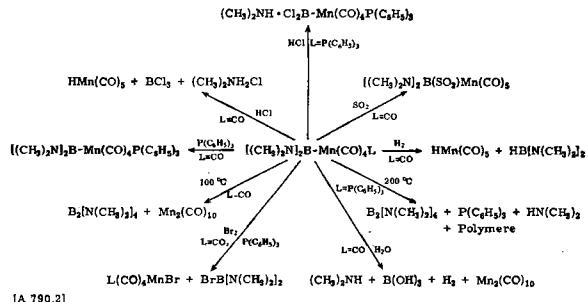


Abb. 2. Reaktionsschema von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B} - \text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}$.

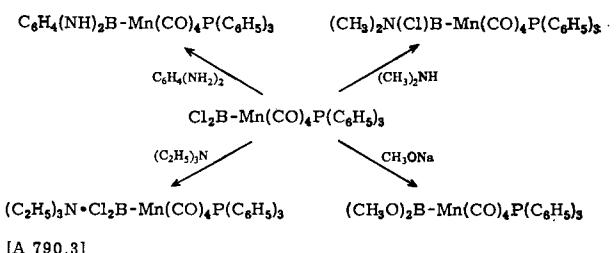


Abb. 3. Reaktionsschema von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

3.1.3. Bindungsverhältnisse und Struktur

Zwei spektroskopische Methoden ermöglichen Einblicke in die Bindungs- und Strukturverhältnisse der Boryl-carbonylmetall-Verbindungen: die IR- und die ^{11}B -NMR-Spektroskopie.

Die CO-Valenzschwingungen dieser Moleküle reagieren deutlich auf Ligandeneinflüsse, die eine Änderung der Bindungsordnung zwischen C- und O-Atom bewirken. Ein solcher Effekt ist bei der Substitution von CO-Gruppen in Carbonylmetall-Komplexen durch Phosphane hinlänglich bekannt [25-27]: Es werden stets Frequenzverschiebungen zu kleineren Wellenzahlen beobachtet. Der Grund hierfür ist eine stärkere Negativierung des Metallatoms durch den neuen Liganden, was sich mit Grenzformeln veranschaulichen lässt:



Erwartungsgemäß verhalten sich Boryl-carbonylmetall-Verbindungen analog. Interessanter sind die Einflüsse der R_2B -Gruppe auf die CO-Bindungsordnung. Das Zusammenspiel von induktivem und mesomerem Effekt der Liganden R überträgt sich in summa ebenso auf die Frequenz der CO-Schwingung.

[25] *M. Bigorgne u. J. Benard, Rev. Chim. Minerale 3, 831 (1966).*

[26] *A. Reckziegel u. M. Bigorgne, J. Organometal. Chem. 3, 341 (1965).*

[27] M. Pankowski u. M. Bigorgne, C. R. Acad. Sci. Paris 264, 1382 (1967).

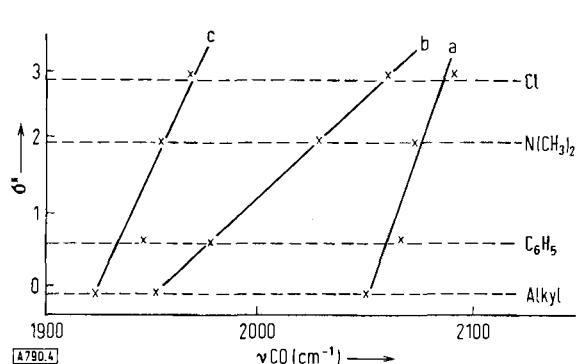


Abb. 4. Darstellung der linearen Beziehung zwischen σ^* für R und ν_{CO} von Verbindungen $\text{R}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (links) und $\text{R}_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_4$ (rechts).

gen wie das bei der Einführung von Phosphangruppen der Fall ist. Dies beweist aber die Existenz von π -Bindungsanteilen in der Metall-Bor-Bindung.

Nach Abbildung 4 besteht eine lineare Beziehung zwischen dem induktiven Effekt der R_2B -Gruppe und der Lage der ν_{CO} -Banden im IR-Spektrum: Trägt man z. B. die Taft-Konstanten σ^* für R von $\text{R}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gegen die drei (a-c) oder von $\text{R}_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_4$ gegen die zwei stärksten ν_{CO} -Banden (a und b) auf, so erhält man Geraden.

Die Werte σ^* für R = Cl, C_6H_5 und Alkyl stammen von Taft^[28], während für R = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ σ^* anhand der Bandenlage ν_{CO} bestimmt wurde (die so gefundenen Werte stimmen in den genannten Fällen gut überein). Die gleiche Beziehung zwischen σ^* und ν_{CO} fand Bigorgne an Verbindungen $\text{R}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ ^[25].

Ein weiteres Kriterium für die Korrelation zwischen σ^* und der CO-Bindungsordnung bringt ein Vergleich von σ^* mit den Valenzkraftkonstanten der CO-Bindung. Nach Ansätzen von Cotton und Krahanzel^[29] sowie McDiarmid et al.^[30, 31] lassen sich die Kraftkonstanten k_e (für die äquatorialen CO-Gruppen) und k_a (für die axialen CO-Gruppen) durch

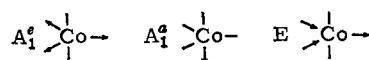
$$k_e = \mu \cdot (\lambda_{A_1^e} + 2 \lambda_E) / 3$$

bzw.

$$k_a = \mu \cdot \lambda_{A_1^a}$$

ausdrücken.

λ = Wellenlänge^[*]; μ = reduzierte Masse; A_1^e , A_1^a und E bedeuten die Schwingungsrassen:



Trägt man für $\text{R}_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_4$ die Werte $10^2(k_e - k_a)$ gegen σ^* auf, so resultiert ebenfalls eine lineare Beziehung.

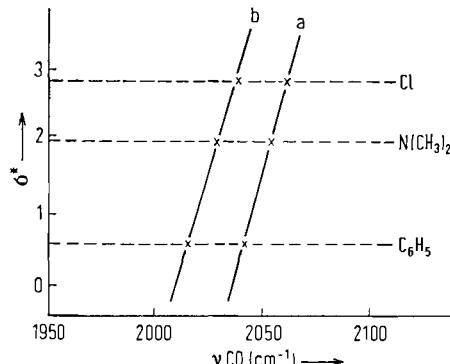
[28] R. W. Taft in M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956.

[29] F. A. Cotton u. C. S. Krahanzel, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4432 (1962).

[30] A. P. Hagen u. A. G. McDiarmid, Inorg. Chem. 6, 686 (1967).

[31] A. P. Hagen u. A. G. McDiarmid, Inorg. Chem. 6, 1942 (1967).

[*] $\lambda = 0.588851 \cdot 10^{-6} \cdot \nu^2$.



Die Zusammenhänge zwischen dem induktiven Effekt der R_2B -Gruppe und der Lage der CO-Banden im IR-Spektrum sagen jedoch nicht genügend aus über die besonders interessierenden elektronischen Verhältnisse am Boratom. Darüber gibt uns die ^{11}B -NMR-Spektroskopie nützliche Informationen. Die

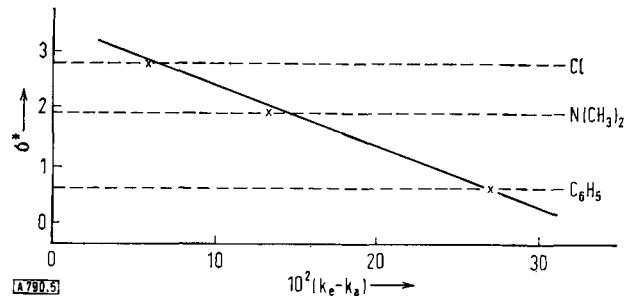


Abb. 5. Darstellung der linearen Beziehung zwischen σ^* für R und $10^2(k_e - k_a)$ von $\text{R}_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_4$ (k -Werte in mdyn/Å).

Elektronendichte am Boratom muß sich nicht zwangsläufig mit zunehmender Elektronegativität seiner Liganden R verringern, da mesomere Effekte eine beachtliche Rolle zu spielen scheinen. Schließlich ist der dritte Ligand, die Metallgruppe, möglicherweise imstande, die mangelnde Rückbindungs-fähigkeit der übrigen Liganden auszugleichen. Es ist sogar zu erwarten, daß mit steigendem Acceptorcharakter dieser Liganden die Elektronenabgabe des Metalls in die Bor-Metall-Bindung zunimmt. In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen einiger Boryl-carbonylmetall-Verbindungen denen der entsprechenden Halogenborane gegenübergestellt.

Tabelle 2. ^{11}B -NMR-Daten von Verbindungen $\text{R}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}$ und $\text{R}_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_4\text{L}$ sowie der entsprechenden Chlorborane R_2BCl [exter-
ner Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$].

	δ (ppm)		δ (ppm)
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-16.0	Cl_2BCl	-56.8
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_4$	-20.6		
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-17.3		
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-17.5		
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$	-27.1	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$	-27.5
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-20.0		
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_4$	-25.5		
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-26.9		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$	-42.8	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$	-58.6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_4$	-34.2		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	-42.5		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	-42.7		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-42.8		

Mit Ausnahme der Bis(dimethylamino)borane fallen die zum Teil erheblichen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen einerseits der Bor-Metall- und andererseits der analogen Bor-Chlor-Verbindungen auf. Die Chlor-Derivate R_2BCl zeigen in der Reihe $R = N(CH_3)_2 < Cl < C_6H_5$ chemische Verschiebungen in Richtung niedrigeres Feld. Beim Ersatz von Cl durch die Metallgruppe $Mn(CO)_4L$ oder $Co(CO)_3L$ ändert sich die Reihenfolge nach $Cl < N(CH_3)_2 < C_6H_5$. Aufgrund der plausiblen Annahme konstantbleibender Nachbargruppenanisotropieeffekte der Liganden eines Verbindungstyps lässt sich dieser Befund am besten mit einer Vergrößerung des π -Bindungsanteils in der Bor-Metall-Bindung erklären, die auf die Metallgruppe zurückgeht.

Strukturelle Aussagen lassen sich bisher am zuverlässigsten für $R_2B-Co(CO)_3PR'_3$ und $R_2B-Mn(CO)_4PR'_3$ machen [5, 21, 23]. Die bei den phosphansubstituierten Bor-Kobalt-Verbindungen gefundenen zwei starken CO-Banden (je eine in A_1 und E) sprechen für eine *trans*-konfigurierte, bipyramidal Struktur der Symmetrie C_{3v} . Die drei oder vier starken CO-Banden derartiger Bor-Mangan-Verbindungen legen eine *cis*-konfigurierte, oktaedrische Anordnung der das Mn-Atom umgebenden Liganden nahe.

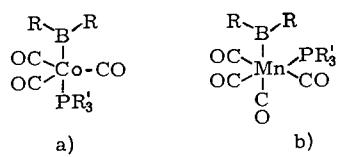


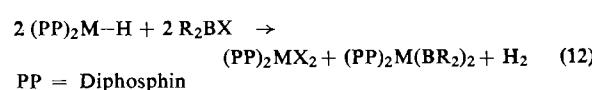
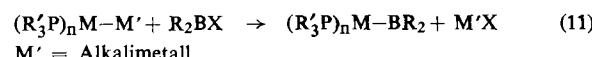
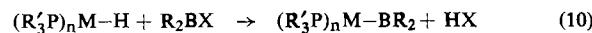
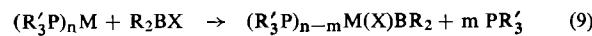
Abb. 6. Strukturvorschlag für Verbindungen $R_2B-Co(CO)_3PR'_3$ (a) und $R_2B-Mn(CO)_4PR'_3$ (b).

3.2. Boryl-phosphanmetall-Verbindungen

Komplexe, in denen ein an eine Borylgruppe gebundenes Metallatom seine Koordinationsphäre mit Phosphanliganden aufbaut, sind besonders stabil. Organophosphane sind bessere Donoren als Kohlenmonoxid und bewirken so eine stärkere Negativierung des Metallatoms. Hingegen überwiegen bei PF_3 die Acceptoreigenschaften, wodurch eine starke Positivierung des Metallatoms erreicht werden kann.

3.2.1. Darstellung

Die Gleichungen (9) bis (12) beschreiben die Synthesemöglichkeiten für Boryl-phosphanmetall-Komplexe.



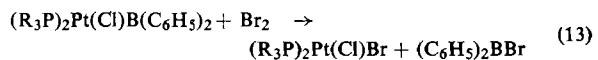
Nach Gl. (9) lassen sich durch „oxidative Addition“ besonders leicht Platin- und Kobalt-Komplexe erhalten [32]. Tetrakis(triphenylphosphan)platin(0) reagiert z. B. mit Diphenylchlor-, Diphenylbrom- oder Tribromboran in Cyclohexan zu Verbindungen *cis*- $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(X)BR_2$ ($X = Cl, Br; R = C_6H_5, Br$). Zwei Liganden $P(C_6H_5)_3$ können durch $(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2$ (TPÄ) ersetzt werden. Nach demselben Prinzip bildet sich *cis*-(TPÄ) $_2Co(X)BR_2$ ($X = Cl, Br, J; R = C_6H_5, Br, J$) aus (TPÄ) $_2Co$ und R_2BX in siedendem Benzol [32]. Reaktionen zwischen Metallhydriden und Halogenboranen nach Gl. (10) kennt man von Platin- und Iridium-Komplexen. Hellgelbes $[(C_2H_5)_3P]_2ClPt-B(C_6H_5)_2$ bildet sich aus $(C_6H_5)_2BCl$ und $[(C_2H_5)_3P]_2Pt(Cl)H$ in siedendem Xylool unter HCl-Eliminierung, beigefarbenes $[(C_6H_5)_3P]_3Cl_2Ir-B(C_6H_5)_2$ analog unter Zusatz von Triäthylamin.

Als Variante von (10) kann Reaktion (11) aufgefaßt werden. Bisher wurden auf diese Weise nur Boryl-trifluorophosphankobalt-Verbindungen hergestellt: Das von Kruck [33] synthetisierte $(F_3P)_4Co-K$ setzt sich in Äther mit den Halogenboranen $[(CH_3)_2N]_2BCl$, $C_{12}H_8BCl$ ($C_{12}H_8B$ = Borafluorenyl) und $(C_6H_5)_2BCl$ zu $[(CH_3)_2N]_2B-Co(PF_3)_4$, $C_{12}H_8B-Co(PF_3)_4$ bzw. $(C_6H_5)_2B-Co(PF_3)_4$ um, kristallinen, gelben bis braunen Produkten mit kovalenten Kobalt-Bor-Bindungen [22, 34].

Am interessantesten erscheint Umsetzung (12), obwohl sie bisher auf nur einen Komplextyp beschränkt ist: (TPÄ) $_2Co-H$ ergibt in siedendem Benzol oder Xylool mit R_2BX ($X = Cl, Br, J; R = Br, J, C_6H_5; BR_2 = Borafluorenyl$) Komplexe $(TPÄ)_2Co(BR_2)_2$ mit zwei Co-B-Bindungen [35-37]; neben dem unerwarteten Reaktionsablauf unter Abspaltung molekularen Wasserstoffs fallen Besonderheiten im chemischen Verhalten dieser Verbindungen auf.

3.2.2. Chemische Eigenschaften

Die kovalenten Bor-Metall-Bindungen in den erwähnten Boryl-platin- und -iridium-Komplexen unterscheiden sich von denjenigen in den Boryl-carbonylmetall-Komplexen (Abschnitt 3.1.2) durch erheblich größere Stabilität. So ist z. B. die Resistenz gegenüber Sauerstoff um vieles höher. Starke Oxidationsmittel wie Brom bewirken jedoch auch hier die Spaltung der Bindung [35]:



Abweichend davon ist das Reaktionsverhalten von $(TPÄ)_2Co(BR_2)_2$. Die Co-B-Bindung ist durch eine

[32] G. Schmid, W. Petz, W. Arloth u. H. Nöth, Angew. Chem. 79, 683 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 696 (1967).

[33] Th. Kruck u. W. Lang, Z. Anorg. Allg. Chem. 343, 181 (1966).

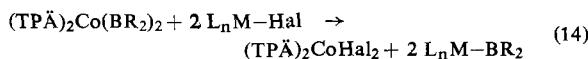
[34] G. Schmid, unveröffentlicht.

[35] G. Schmid u. H. Nöth, Z. Naturforsch. 20b, 1008 (1965).

[36] G. Schmid u. H. Nöth, Chem. Ber. 100, 2899 (1967).

[37] G. Schmid, Chem. Ber. 102, 191 (1969).

extreme Empfindlichkeit gekennzeichnet, die sich u. a. in einer augenblicklichen Oxidation durch Luftsauerstoff offenbart. Das magnetische Moment von $(TP\ddot{A})_2Co[B(C_6H_5)_2]_2$, $\mu = 2.84 \mu_B$, ist nur mit einem paramagnetischen d^7 -„low-spin“-Komplex vereinbar. Für ein ungepaartes Elektron ist dieses Moment jedoch viel zu groß und weist so auf einen hohen Bahnbeitrag zum Gesamtmoment hin, wie man es an planar-quadratischen Co^{II} -Komplexen beobachtet [38]. Dementsprechend lässt sich die Verbindung leicht mit Natrium zu diamagnetischem $Na\{(TP\ddot{A})_2Co[B(C_6H_5)_2]_2\}$ reduzieren [36]. Die R_2B -Gruppe in $(TP\ddot{A})_2Co(BR_2)_2$ ist gegen Halogen-Anionen anderer Metallkomplexe austauschbar [36].



Diese Reaktion kann man zur Synthese neuer, auf anderem Wege nicht zugänglicher Metall-Bor-Verbindungen L_nM-BR_2 (L = Ligand) benutzen (vgl. Abb. 7 und 8).

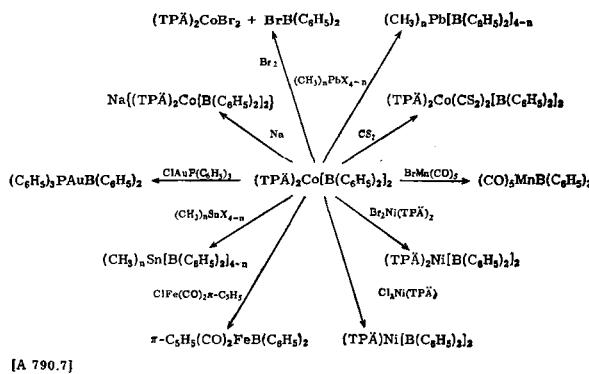


Abb. 7. Reaktionsschema von $(TP\ddot{A})_2Co[B(C_6H_5)_2]_2$.

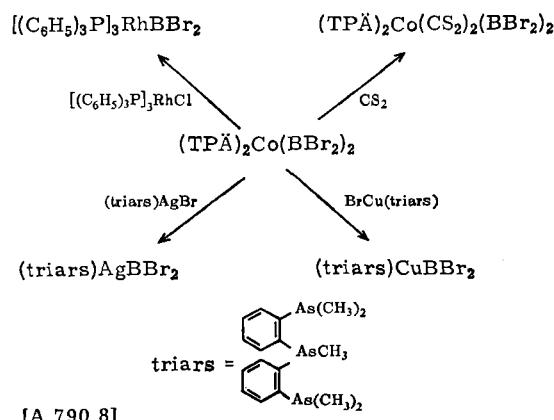


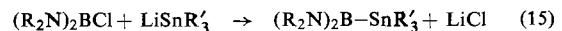
Abb. 8. Reaktionsschema von $(TP\ddot{A})_2Co(BBr_2)_2$.

Auf diese Weise erhielten wir erstmals Moleküle mit kovalenten Bor-Kupfer-, -Silber-, -Gold-, -Nickel-, -Rhodium- und -Blei-Bindungen [36, 37, 39].

[38] F. A. Cotton u. R. H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2983 (1960).

[39] H. Schäfer, Dissertation, Universität Marburg 1969.

Boryl-Zinn-Derivate waren schon früher nach Gl. (15) dargestellt worden [40].



Jedoch gelingt es nach dieser Methode nicht, Aryl-boryl-Gruppen einzuführen, was nach Gl. (14) keinerlei Schwierigkeiten bereitet [41]. Selbst die bis vor kurzem noch unbekannten Borylplumbane sind so zugänglich geworden [39].

3.2.3. Bindungsverhältnisse und Struktur

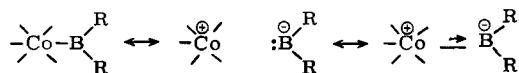
Die chemische Eigenart von Komplexen

$(TP\ddot{A})_2Co(BR_2)_2$ geht auf die besondere Co-B-Bindung darin zurück. Das zeigen am eindrucksvollsten die chemischen Verschiebungen $\delta^{11}B$. Während die Boryl-carbonylmetall- und ebenso die -phosphanplatins- und -phosphaniridium-Verbindungen normale ^{11}B -NMR-Spektren ergeben, d. h. sich als Moleküle mit typisch dreibindigen Boratomen ausweisen, weichen die zuerst genannten Komplexe beträchtlich davon ab. Man beobachtet δ -Werte von +15.0 bis +23.5 ppm [36, 37] – ähnlich wie bei Molekülen mit vierbindigen Boratomen [42].

Tabelle 3. ^{11}B -NMR-Daten von Verbindungen $(PP)_2Co(BR_2)_2$ [externer Standard $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$].

	δ (ppm)
$(TP\ddot{A})_2Co[B(C_6H_5)_2]_2$	+23.0
$(TP\ddot{A})_2Co(BBr_2)_2$	+23.0
$\{C_6H_4[P(CH_3)_2]_2\}_2Co[B(C_6H_5)_2]_2$	+23.5
$\{C_6H_4\{P(CH_3)_2\}_2\}_2Co(BC_{12}H_8)_2$	+15.0

Interpretiert man diesen Befund nur aufgrund der negativen Aufladung des Boratoms ohne Berücksichtigung eventueller paramagnetischer Kontaktverschiebung, so trägt jedes Boratom eine ganze Ladungseinheit. Grenzstrukturen machen die mutmaßlichen Bindungszustände deutlich:



Die mittlere Form kann als Pseudocarben aufgefaßt werden, weshalb solche Komplexe häufig als „Boren-Metall-Komplexe“ bezeichnet werden. Diese Deutung lässt nun die Ligandaustauschreaktionen sowie die Anwesenheit von Co^{II} in den Komplexen ebensogut verstehen wie die Ergebnisse der magnetischen Messungen, die eine tetragonal-bipyramidal Struktur nahelegen, wobei sich die beiden R_2B -

[40] H. Nöth u. K. H. Hermannsdörfer, Angew. Chem. 76, 377 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 377 (1964).

[41] H. Nöth, H. Schäfer u. G. Schmid, Angew. Chem. 81, 530 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 515 (1969).

[42] H. Nöth u. H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).

Gruppen in relativ großem Abstand in *trans*-Stellung gegenüberstehen (Jahn-Teller-Verzerrung in oktaedrischen d⁷-Komplexen).

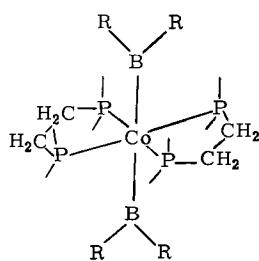


Abb. 9. Strukturvorschlag für Verbindungen $(PP)_2Co(BR_2)_2$.

3.3. Bis(2,3-butandiondioximato)kobalt-Bor-Verbindungen [43]

Das 1907 von *Tschugaeff* [44] beschriebene Bis(2,3-butandiondioximato)-chloro-triphenylphosphankobalt(III), $(C_6H_5)_3P(DMGH)_2CoCl$ [**], kann zur Darstellung von Verbindungen des Typs $(C_6H_5)_3P(DMGBR_2)_2Co-Br_2$ mit kovalenter Metall-Bor-Bindung herangezogen werden. Reduktion mit Kalium in Tetrahydrofuran und Umsetzung mit Diphenylchlorboran führt zunächst zu brückensubstituiertem $(C_6H_5)_3P[DMGB(C_6H_5)_2]_2Co$ (Abb. 10a). Erneute Metall-Reduktion zu $(C_6H_5)_3P[DMGB(C_6H_5)_2]_2Co-K$ und Umsetzung mit R_2B-Cl ergibt schließlich Verbindungen der in Abbildung 10b gezeigten Struktur mit $R = C_6H_5$, $N(CH_3)_2$, Cl oder $R_2B = Borafluorenyl$.

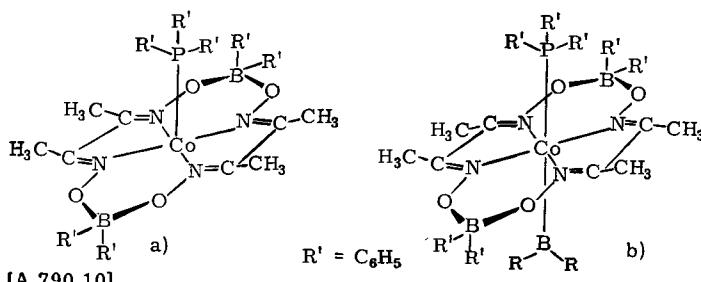
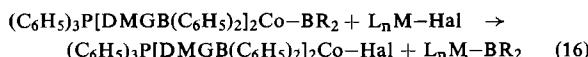


Abb. 10. Strukturvorschlag für Verbindungen $(C_6H_5)_3P[DMGB(C_6H_5)_2]_2Co$ (a) und $(C_6H_5)_3P[DMGB(C_6H_5)_2]_2Co-Br_2$ (b).

Diese Komplexe sind ebenso wie die Komplexe $(TP\ddot{A})_2Co(BR_2)_2$ (Abschnitt 3.2) zu Ligandenaustauschreaktionen befähigt, was auf analoge Bindungsverhältnisse schließen läßt.



Bemerkenswert ist, daß in ihren IR-Spektren erstmals mit großer Wahrscheinlichkeit die Lage der Metall-Bor-Valenzschwingung zugeordnet werden konnte, die bei $530-540\text{ cm}^{-1}$ erscheint.

[43] G. Schmid, P. Powell u. H. Nöth, Chem. Ber. 101, 1205 (1968).

[44] L. Tschugaeff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 3498 (1907).

[**] DMGH = $\begin{array}{c} H_3C-C(=O)-NO^- \\ | \\ H_3C-C=NOH \end{array}$

4. Käfigverbindungen mit Bor- und Metallatomen

creso- und *nido*-Verbindungen des Bors sind seit geheimer Zeit bekannt. Die höheren Borane und die Carborane wurden in den letzten Jahren vielerorts intensiv untersucht [45-52]. Sie enthalten neben gewöhnlichen kovalenten B-H- und B-B-Bindungen charakteristische Mehrzentrenbindungen. Metallatome mit unbesetzten d-Orbitalen können ebenfalls an solchen Elektronenmangelbindungen partizipieren, insbesondere in den hohen Oxidationszuständen, da dann die Zahl unbesetzter d-Orbitale größer ist.

4.1. Dicarbollyl-Derivate von Übergangsmetallen [**]

Die sogenannten Carbollyl-Metall-Komplexe sind den Metallocenen und ihren Derivaten sehr ähnlich, weshalb sie von ihrem Entdecker *Hawthorne* als π -Carbollyl-Metall-Komplexe bezeichnet wurden, obwohl bindungsmäßig prinzipielle Unterschiede bestehen. Weiterführend scheint eine Einordnung dieser Komplexe unter die Verbindungen mit Mehrzentrenbindungen zu sein.

Hawthorne et al. [51] gelang 1965 die Darstellung von Undekahydrocarpa-*nido*-undekaborat(2-), das in zwei isomeren Formen auftreten kann, nämlich als (3)-1,2- und (3)-1,7- $B_9C_2H_{11}^{2-}$ [**] (Abb. 11).

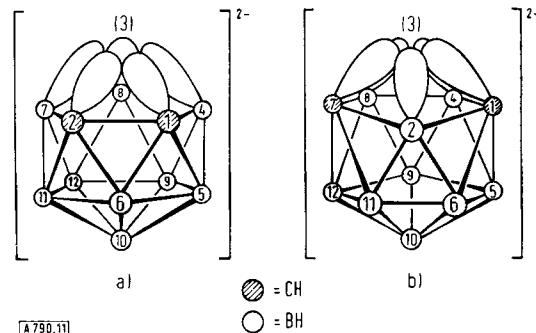


Abb. 11. Struktur der Isomeren $(3)-1,2-B_9C_2H_{11}^{2-}$ (a) und $(3)-1,7-B_9C_2H_{11}^{2-}$ (b).

Die isomeren einfach protonierten „Dicarbolid“-Ionen $(3)-1,2-B_9C_2H_{12}^-$ und $(3)-1,7-B_9C_2H_{12}^-$, aus denen nach Gl. (17) die Di-anionen hervorgehen, besitzen an einer Ikosaederspitze ein Wasserstoff-

[45] R. E. Williams, C. D. Good u. J. Shapiro, 140. Meeting Amer. Chem. Soc. 1961, Abstr. 14 N, 36.

[46] T. L. Haying, J. W. Ager jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak u. J. W. Saymanski, Inorg. Chem. 2, 1089 (1963).

[47] M. M. Fein, J. Bobinsky, N. Mayes, N. Schwartz u. M. S. Cohen, Inorg. Chem. 2, 1111 (1963).

[48] W. N. Lipscomb, Proc. Acad. Sci. U.S. 47, 1791 (1961).

[49] K. Issleib, R. Lindner u. A. Tschach, Z. Chem. 6, 1 (1967).

[50] R. Köster u. M. A. Grassberger, Angew. Chem. 79, 197 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 218 (1967).

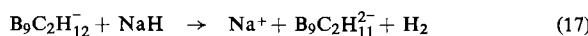
[51] M. F. Hawthorne u. R. L. Pilling, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3987 (1965).

[52] W. N. Lipscomb: Boron Hydrides. W. A. Benjamin, New York 1963.

[**] Die Suffixe „-ollyl“ der Trivialnamen für Carbaborat-Liganden und „-olid“ für die entsprechenden Anionen leiten sich vom spanischen Wort „olla“, das Körbchen, ab.

[**] Zur Nomenklatur vgl. [53] sowie Inorg. Chem. 7, 1945 (1968).

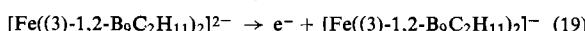
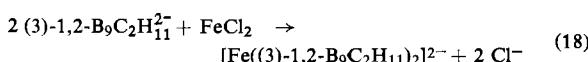
atom^[53], das in den Dicarbollyl-Komplexen durch ein Metallatom substituiert ist.



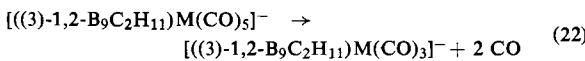
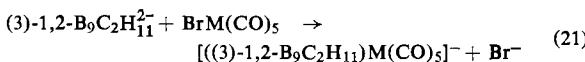
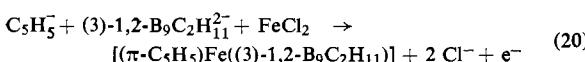
4.1.1. Darstellung

Dicarbollyl-Komplexe sind schon von vielen Übergangsmetallen bekannt; einige typische seien im folgenden herausgegriffen.

FeCl_2 reagiert mit $(3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2^{2-}$ zum Ferrocen-Analogon $[\text{Fe}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)]^{2-}$ ^[54], das als Tetramethylammoniumsalz isoliert werden kann. Dieser Syntheseweg schließt C-substituierte Derivate mit ein. Der rotbraune Fe^{II} -Komplex wird an der Luft zu rotem $[\text{Fe}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)]^-$ oxidiert.



Die cyclopentadienylähnlichen Eigenschaften des $(3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2^{2-}$ -Systems werden auch am Fe^{III} -Komplex $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)]$ deutlich^[55], dessen Darstellung nach Gl. (20) gelingt. Gl. (21) und (22) beschreiben die Darstellung von Tricarbonylmangan- und -rhenium-Derivaten^[56a].



$\text{M} = \text{Mn, Re}$

Auch CoCl_2 reagiert analog FeCl_2 mit $(3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2^{2-}$ zu $[\text{Co}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)]^-$ mit Co der Oxidationszahl +3^[56b]; das Cäsium- oder Tetramethylammoniumsalz dieses Komplexes wird von Butyllithium leicht zum roten Kobaltocen-Analogon $[\text{Co}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)]^-$ reduziert, welches mit Luftsauerstoff den Co^{III} -Komplex zurückbildet.

Als besonders variabel in ihren Oxidationszuständen erweisen sich Nickel und Palladium in Carbollyl-Komplexen^[53, 57]; Die Verbindungen $[\text{M}^{+\text{n}}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)]^{\text{n}-4}$ ($\text{M} = \text{Ni, Pd}$) und ihre C-substituierten Derivate können die Metallatome mit den formalen Oxidationszahlen +2, +3 oder +4 enthalten. $[\text{Ni}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)]^{2-}$ entsteht z. B. aus NiCl_2 und $(3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2^{2-}$; auf gleiche Weise bildet sich $[\text{Pd}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)]^{2-}$. Die M^{IV} -Komplexe erhält man durch Umsetzung der Metallacetyletonate mit den Dicarbollyl-Ionen. Die Komproportionierung der M^{II} und M^{IV} -Komplexe ergibt entspre-

[53] M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren u. P. A. Wegner, J. Amer. Chem. Soc. 90, 879 (1968).

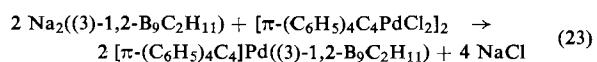
[54] M. F. Hawthorne, D. C. Young u. P. A. Wegner, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1818 (1965).

[55] M. F. Hawthorne u. R. L. Pilling, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3987 (1965).

[56] a) M. F. Hawthorne u. T. D. Andrews, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2496 (1965); b) Chem. Commun. 1965, 443.

[57] a) L. F. Warren jr. u. M. F. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc. 89, 476 (1967); b) ibid. 92, 1157 (1970).

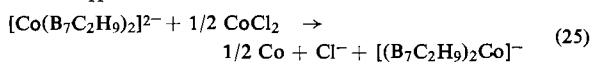
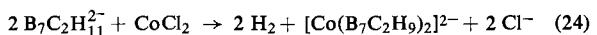
chende Verbindungen mit M^{III} . Als typisch für gemischt-koordinierte Palladiumkomplexe sei die Darstellung von $[\pi\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4]\text{Pd}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)$ angeführt:



Als erstes Dicarbollyl-Derivat des Platins wurde erst kürzlich $(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Pt}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)$ beschrieben^[57b].

Die zahlreichen Dicarbollyl-Komplexe mit Chrom, Molybdän und Wolfram seien hier durch $[\text{Cr}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)]^-$ ^[58] sowie $[(3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})\text{Mo}(\text{W})(\text{CO})_3]^{2-}$, $[(3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})\text{W}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ oder $[(3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})\text{MoW}(\text{CO})_8]^{2-}$, die aus CrCl_3 bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder/und $\text{W}(\text{CO})_6$ bei Umsetzung mit dem Dicarbollyl-Ion entstehen^[53], vertreten.

Von Kupfer und Gold kennt man ebenfalls Komplexe $[\text{M}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cu, Au}$)^[59, 60]. 1967 beschrieb Hawthorne das Carbollyl-Ion $\text{Undekahydrodicarba-}nido\text{-nonaborat}(2\text{-})$, $\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ ^[61], das zur Carbollyl-Komplexbildung ebenso geeignet erscheint wie $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$. Das nach Gl. (24) gebildete $3,3'\text{-commo-bis[nonahydro-1,2-dicarba-3-cobalta-closodekaborat]}(2\text{-})$ wird durch überschüssiges CoCl_2 in Tetrahydrofuran oxidiert^[61, 62].



Den Einbau eines Metallatoms in ein Carborangrust hat auch die Umsetzung von $\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ in siedendem Tetrahydrofuran zur Folge: es entsteht $[(\text{B}_6\text{C}_2\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$ ^[63] (Abb. 12f).

4.1.2. Struktur

In Abbildung 12a-f sind die Strukturen einiger charakteristischer Dicarbollyl-Metall-Komplexe skizziert, wie sie größtenteils aus röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen hervorgehen und somit als gesichert anzunehmen sind^[57b, 64-67].

[58] M. F. Hawthorne, Vortrag, Int. Sympos. über Metallorganische Chemie, München 1967; M. F. Hawthorne u. H. W. Ruhle, Inorg. Chem. 8, 176 (1969).

[59] R. M. Wing, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5599 (1967).

[60] L. F. Warren jr. u. M. F. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4823 (1968).

[61] M. F. Hawthorne u. T. A. George, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7114 (1967).

[62] T. A. George u. M. F. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1661 (1968); 91, 5475 (1969).

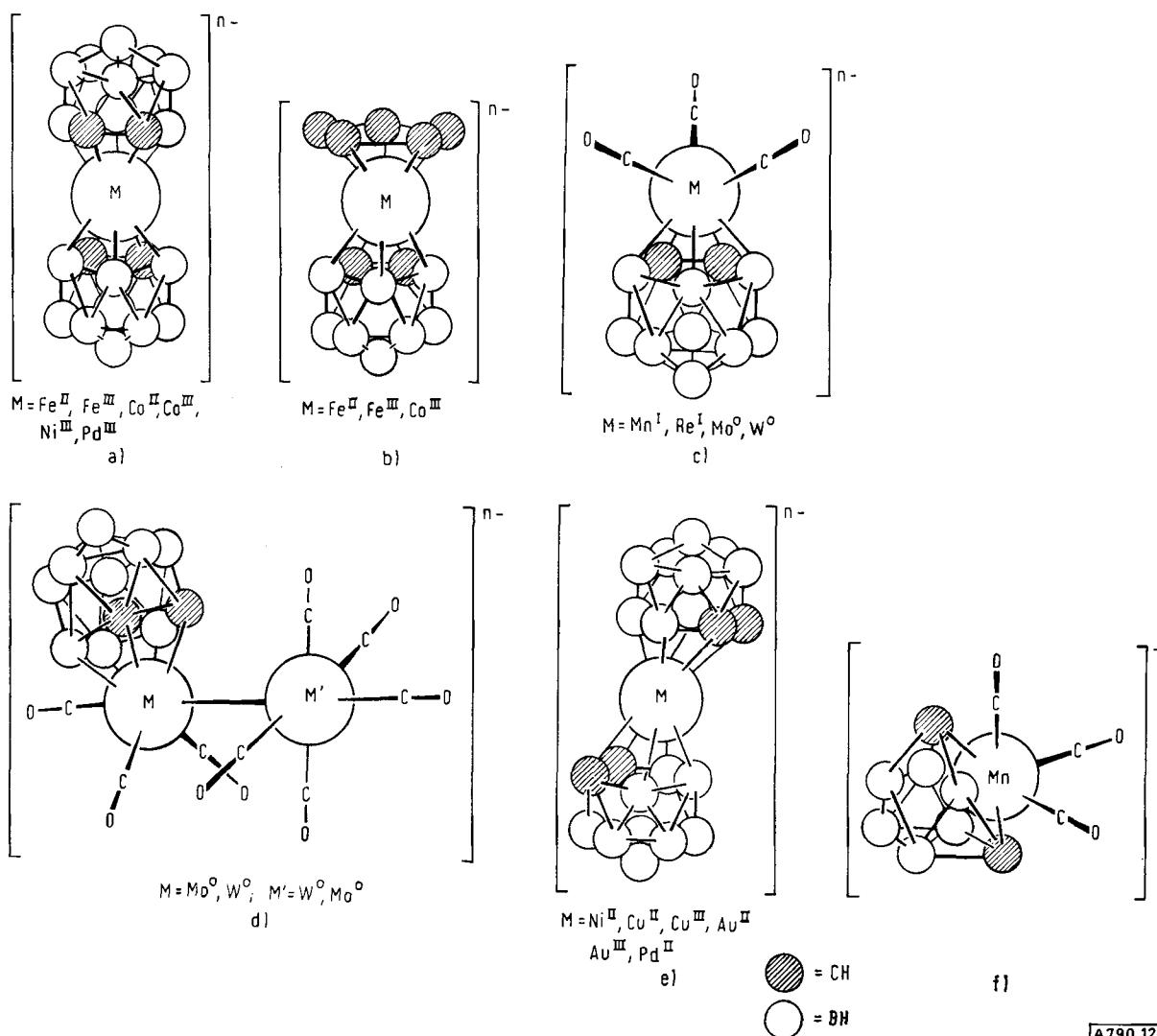
[63] M. F. Hawthorne u. A. D. Pitts, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7115 (1966).

[64] A. Zalkin, D. H. Templeton u. T. E. Hopkins, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3988 (1965).

[65] A. Zalkin, T. E. Hopkins u. D. H. Templeton, Inorg. Chem. 5, 1189 (1966).

[66] A. Zalkin, T. E. Hopkins u. D. H. Templeton, Inorg. Chem. 6, 1911 (1967).

[67] a) R. M. Wing, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4828 (1968); 92, 1187 (1970); b) D. St. Clair, A. Zalkin u. D. H. Templeton, ibid. 92, 1173 (1970); c) M. R. Churchill u. K. Gold, ibid. 92, 1180 (1970).



A 790.12

Abb. 12. Strukturen von Dicarbollyl-Metall-Komplexen: $[M((3)-1,2-B_9C_2H_{11})_2]^{n-}$ (a), $I(\pi-C_5H_5)M((3)-1,2-B_9C_2H_{11})]^{n-}$ (b), $[(3)-1,2-B_9C_2H_{11})M(CO)_3]^{n-}$ (c), $[(3)-1,2-B_9C_2H_{11})MM'(CO)_8]^{n-}$ (d), $[M((3)-1,2-B_9C_2H_{11})_2]^{n-}$ (e), $[(B_6C_2H_8)Mn(CO)_3]^{n-}$ (f).

4.2. Phosphacarbollyl-Metall-Komplexe

(3)-1,2- und (3)-1,7-Phosphacarbollide erweisen sich ebenfalls als zur Komplexbildung befähigte Reaktionspartner für Metallionen. Todd et al. konnten erstmals Komplexe vom Typ $[M((3)-1,7-B_9H_9CHPCH_3)_2]$ und $[M((3)-1,2-B_9H_9CHPCH_3)_2]$ ($M = Fe, Co, Ni$) synthetisieren und ihre Strukturen aufklären^[68a,b]. Diese entsprechen im wesentlichen den Strukturen der Dicarbollyl-Komplexe. Vor kurzem gelang auch die Substitution eines Phosphacarbollyl-Liganden durch Allyl, Cyclopropenyl oder Nitrosyl^[68c].

4.3. Gallacborane

Während Carborane mit vielen Übergangsmetallen käfigartige Strukturen bilden, ist erst in jüngster Zeit ein Beispiel für einen derartigen Komplex mit einem

Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems bekannt geworden. Es ist jedoch zu erwarten, daß auch solche Verbindungen in großer Vielfalt darzustellen sind.

Trimethylgallium reagiert z.B. mit 2,3-Dicarbahexaboran(8), $C_2B_4H_8$, in der Gasphase bei $215^{\circ}C$ zu 1-Methyl-1-galla-2,3-dicarba-closo-heptaboran(7), $CH_3GaC_2B_4H_6$ ^[68d], dem aufgrund von 1H - sowie ^{11}B -NMR-, IR- und massenspektroskopischen Untersuchungen die in Abbildung 13 gezeigte Struktur zugeschrieben wird.

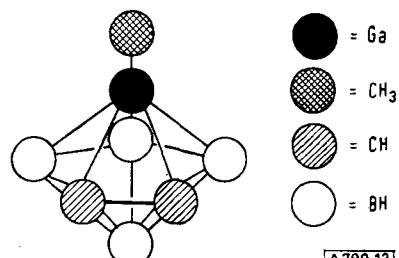


Abb. 13. Strukturvorschlag für $CH_3GaC_2B_4H_6$.

[68] a) L. J. Todd, J. C. Paul, J. L. Little, P. S. Welcker u. C. R. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4489 (1968); b) J. L. Little, P. S. Welcker, N. J. Loy u. L. J. Todd, Inorg. Chem. 9,

63 (1970); c) P. S. Welcker u. L. J. Todd, ibid. 9, 286 (1970); d) R. N. Grimes u. W. J. Rademaker, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6498 (1970).

4.4. Thiaborato-Metall-Komplexe

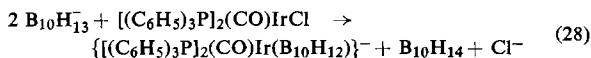
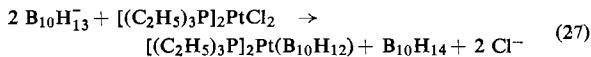
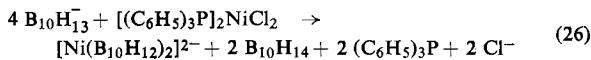
Die Annahme, daß es sich bei den Carbollyl-Metall-Komplexen nicht um klassische π -Komplexe handelt, sondern um Bor-Metall-Mehrzentrenkomplexe, führt zur Schlußfolgerung, daß die Existenz derartiger Verbindungen nicht auf Carboransysteme beschränkt sein sollte.

Die ersten Thiaboran-Derivate beschrieben *Muetterties et al.* [69]:

Das leicht zu erhaltende Anion $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S}^{2-}$ läßt sich mit Übergangsmetallionen zu Komplexen $[\text{M}(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S})_2]^{n-}$ umsetzen, wobei $\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}$, Fe^{III} oder Co^{II} sein kann. Strukturell ist eine Analogie zu den Systemen $[\text{M}((3\text{-}1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2)]^{n-}$ festzustellen. Auch die Verbindungen $(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S})\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ und $[(\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{S})\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ sind Beispiele aus einem neuen Bereich der Komplexchemie, dessen Entwicklung heute erst am Anfang steht.

4.5. Dekaborato-Metall-Komplexe

Schließlich sei eine letzte Gruppe der Metall-Bor-Käfigverbindungen erwähnt, die aus reinen Borwasserstoffen ohne weitere Heteroatome abgeleitet werden kann. *Greenwood et al.* [70, 71] stellten durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{NAlH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{NAlH}_2\text{Cl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{NGaH}_3$ mit $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ die Komplexe $[\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{AlH}_2]^- \cdot n \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. $[\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{GaH}_2]^-$ dar. Ebenso lassen sich aus Alkylzink-, -cadmium- sowie -quecksilber-Derivaten und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ Produkte der Zusammensetzung $[\text{MB}_{10}\text{H}_{12}] \cdot n\text{S}$ (S = Solvens) erhalten [72-75]. Mit $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{FeBr}_2$ bildet $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ in Benzol oder Tetrahydrofuran den tetraedrischen „high-spin“-Komplex $[\text{Br}_2\text{Fe}(\text{B}_{10}\text{H}_{13})(\text{NC}_5\text{H}_5)]^{76}$. *Muetterties et al.* erweiterten diesen Reaktionstyp und erhellten die bis dahin ungeklärten Strukturprobleme [77].



[69] W. R. Hertler, F. Klanberg u. E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 6, 1696 (1967).

[70] N. N. Greenwood u. J. A. McGinnety, Chem. Commun. 1965, 331.

[71] N. N. Greenwood u. J. A. McGinnety, J. Chem. Soc. 1966, 1090.

[72] N. N. Greenwood u. N. F. Travers, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 169 (1966).

[73] N. N. Greenwood u. N. F. Travers, J. Chem. Soc. 1967, 880.

[74] N. N. Greenwood u. N. F. Travers, J. Chem. Soc. 1968, 15.

[75] N. N. Greenwood u. N. F. Travers, Chem. Commun. 1967, 216.

[76] N. N. Greenwood u. H. Schick, Chem. Commun. 1969, 935.

[77] F. Klanberg, P. A. Wegner, G. W. Parshall u. E. L. Muetterties, Inorg. Chem. 7, 2072 (1968).

Nach Gl. (26)–(28) gelingen z. B. solche Synthesen in einfacher Weise unter Verwendung von $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$; die gelben oder roten kristallinen Komplexe sind beachtlich stabil und zersetzen sich teilweise erst oberhalb 300 °C.

Die auf spektroskopischen Befunden beruhenden Strukturvorschläge gehen davon aus, daß das Metallion nicht wie zunächst angenommen die 6,9-Positionen in $\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ (Abb. 14a) verbrückt, sondern eine

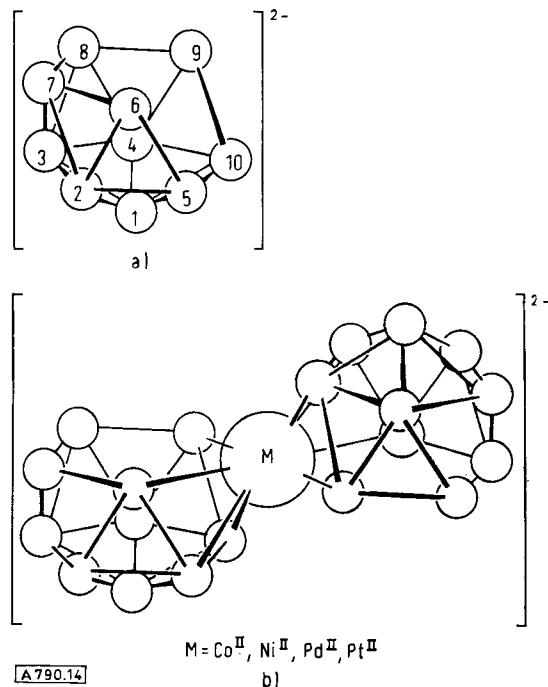


Abb. 14. Strukturvorschlag für das $\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ -Ion (a) und für Komplexe $[\text{M}(\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2]^{2-}$ (b).

offene, aus vier Boratomen (in den Positionen 5, 6, 9, 10) geformte Fläche besetzt und so ein Ikosaederfragment bildet. Dessen Stabilität ist uns bereits bekannt; der $\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ -Ligand schließt sich damit den Liganden $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$, $\text{B}_{10}\text{CH}_{11}^{3-}$ [78, 79] oder $\text{B}_{10}\text{SH}_{10}^{2-}$ an.

5. Aminoborane als Liganden in Metallkomplexen

Die Bor-Stickstoff- und die Kohlenstoffchemie weisen aufgrund von Isosteriebeziehungen viele Gemeinsamkeiten auf. Am bekanntesten ist wohl die Analogie Benzol-Borazin [80]. Jedoch sind auch alle anderen Bor-Stickstoff-Verbindungen in gewissen Grenzen den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen weitgehend ähnlich. Eine der wichtigsten Übereinstimmungen wurde allerdings erst vor wenigen Jahren offenbar: die Fähigkeit von $\text{B}=\text{N}$ -Doppelbindungs-systemen, analog zu $\text{C}=\text{C}$ -Verbindungen π -Komplexe zu bilden. 1967 gelang der Einbau von Hexamethylborazin, $(\text{CH}_3)_6\text{B}_3\text{N}_3$, als π -Komplexligand in $(\text{CO})_3\text{Cr}[\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6]^{81, 82}$. Der nach Gl. (29)

[78] D. E. Hyatt, J. L. Little, J. T. Moran, F. R. Scholer u. L. J. Todd, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3342 (1967).

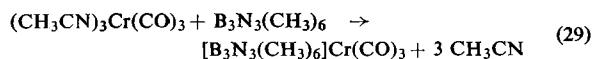
[79] W. H. Knoth, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3342 (1967).

[80] E. Wiberg u. A. Bolz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 73, 209 (1940).

[81] R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).

[82] H. Werner, R. Prinz u. E. Deckelmann, Chem. Ber. 102, 95 (1969).

zugängliche Komplex gleicht in vielen chemischen und physikalischen Eigenschaften dem $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$:



Die orangefarbenen Kristalle sublimieren im Hochvakuum ab 90 °C; die IR-Spektren entsprechen sich ebenso wie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[82]. Als zusätzliches Indiz für das Vorliegen von $\text{B}=\text{N}$ -Metall- π -Bindungen mag die chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ bzw. $\delta^{14}\text{N}$ gelten, die für $[(\text{CH}_3)_6\text{B}_3\text{N}_3]\text{Cr}(\text{CO})_3$ gegenüber dem freien Borazin einen Betrag von 8.2 bzw. 47 ppm zu höherem Feld hat. Die kürzerwellige Verschiebung der νCO -Banden bezüglich $\text{Cr}(\text{CO})_6$ spricht gegen eine reine Donorfunktion des Borazins und weist dieses als typischen Donor-Acceptor-Liganden aus.

Als ferrocen-analoge Verbindung kann man den nach Gl. (30) darstellbaren Komplex auffassen, dessen mögliche Strukturen in Abb. 15 wiedergegeben sind^[83].

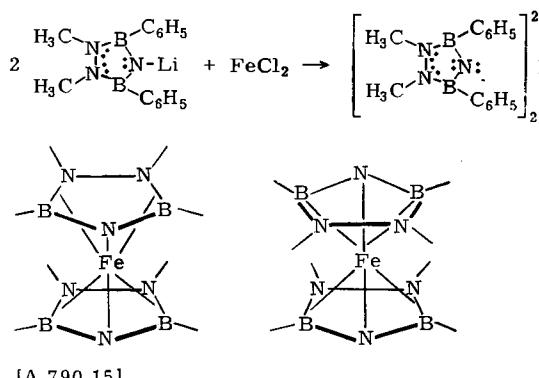
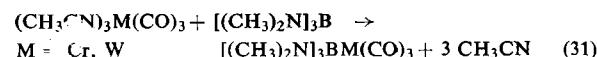


Abb. 15. Strukturmöglichkeiten für $\text{Fe}[(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$.

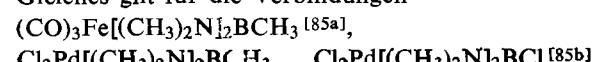
Auch hier bewirkt die Komplexbildung eine positive Verschiebung der ^{11}B -Resonanz, was auf ähnliche Bindungsverhältnisse wie im Borazin-Komplex schließen lässt.

Die prinzipielle Befähigung von Bor-Stickstoff-Systemen zur π -Komplexbildung geht aus der Addition acyclischer, einfacher Aminoborane an Übergangsmetalle hervor.



So setzt sich Tris(acetonitril)-tricarbonyl-chrom oder -wolfram mit Tris(dimethylamino)boran gemäß Gl. (31) um^[84]; die gelben, leicht sublimierbaren kristallinen Produkte erfüllen wiederum alle Kriterien für π -Komplexe.

Gleiches gilt für die Verbindungen

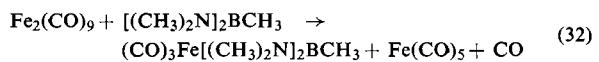


[83] H. Nöth u. W. Regnet, Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 1 (1967).

[84] G. Schmid, H. Nöth u. J. Deberitz, Angew. Chem. 80, 282 (1968); Angew. Chem. internat. Ed. 7, 293 (1968).

[85] a) G. Schmid, Chem. Ber. 103, 528 (1970); b) G. Schmid u. L. Weber, Z. Naturforsch., im Druck.

$(\text{CO})_3\text{Fe}[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{B}(\text{Br})\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ und $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ^[85a]. In den orangefarbenen Kristallen von $(\text{CO})_3\text{Fe}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCH}_3$, die nach Gl. (32) gebildet werden, sowie in den genannten Pd^{II} -Komplexen fungiert das Bis(dimethylamino)boran mit seinen beiden $\text{B}-\text{N}$ -Bindungen als zweizähniger Ligand, der z. B. in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zwei



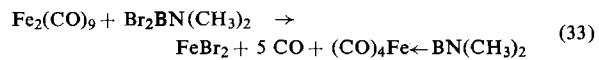
CO -Gruppen zu substituieren vermag. In $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ist formal eine Allylgruppe von $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ durch zwei äthylenanaloge Substituenten ersetzt.

6. Die :B-X-Gruppe als Ligand in Metallkomplexen

Zuletzt sei auf einen neuen, noch nicht näher untersuchten Verbindungstyp hingewiesen, bei dem eine :B-X-Gruppe mit einwertigem Boratom über dessen freies Elektronenpaar als CO- oder PR_3 -analoger, neutraler Ligand an Metallatome koordiniert ist: $\text{L}_n\text{M} \leftarrow \text{B}-\text{X}$ ^[86]. Für X kommen nur stark elektro-

2 LiCl

nenschiebende Substituenten in Frage, welche das Boratom elektronisch abzusättigen vermögen. Bis-her konnte so nach Gl. (33)



ein Dimethylaminoborylen-Derivat von Pentacarbonyleisen(0) erzeugt werden, das diesem in seinen physikalischen Eigenschaften (Aggregatzustand, Dampfdruck) weitgehend ähnlich ist; es unterscheidet sich jedoch von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch seine extreme Luftröpflichkeit, die auf die $\text{Fe}-\text{B}$ -Bindung zurückzuführen ist. Reaktion (33) wird von einigen, hier nicht aufgeführten Nebenreaktionen begleitet. Der Borylen-Komplex bildet sich nur in geringer Ausbeute. Er ist das erste Beispiel eines Verbindungstyps, dem im Zusammenhang mit der Stabilisierung kurzlebiger Moleküle (als solches kann man :B-X auffassen) wie der Carbene^[87-89] großes Interesse zukommt.

Zu den in diesem Überblick enthaltenen eigenen Arbeiten haben die Herren J. Deberitz, K. Maier, W. Petz, P. Powell, H. Schäfer und L. Weber wesentlich beigetragen. Ihnen sei dafür herzlich gedankt. Herrn Professor H. Nöth bin ich für die vorzügliche Zusammenarbeit und die großzügige Förderung unserer Untersuchungen besonderen Dank schuldig. Von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie wurden wir finanziell unterstützt.

Eingegangen am 7. Oktober 1969 [A 790]

[86] G. Schmid, W. Petz u. H. Nöth, Inorg. Chim. Acta, 4, 423 (1970).

[87] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1965); Angew. Chem. internat. Ed. 3, 580 (1964).

[88] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

[89] E. O. Fischer u. A. Riedel, Chem. Ber. 101, 1840 (1968).