

Die vielseitigen Polypyrazolylborate

Von Swiatoslaw Trofimenko^[1]

(Poly)pyrazolylborate der allgemeinen Formel $[R_nB(pz)_{4-n}]^-$ ($n=0,1,2$; $R=H, F, \text{Alkyl, Aryl}$; $pz=1$ -Pyrazolyl, das auch C -substituiert sein kann) sind eine neue Klasse von Anionen mit ausgezeichnetem Chelatbildungsvermögen, welche als zwei-, drei- oder gar vierzählige Liganden wirken können^[1,2].

Die zweizähligen Liganden $R_2B(pz)_2^-$ bilden mit zweiwertigen Übergangsmetall-Ionen neutrale, den 1,3-Dionaten ähnliche, jedoch stets monomere Chelate $[R_2B(pz)_2]_2M$. Mit Carbonylmetall-Verbindungen, z. B. $Mo(CO)_6$, reagieren sie zu anionischen Tetracarbonyl-Komplexen, die durch sie zu anionischen Tetracarbonyl-Komplexen, die durch Umsetzung mit Allylhalogeniden leicht in formal 16-Elektronen-Komplexe wie $Et_2B(pz)_2Mo(CO)_2-\pi-C_3H_5$ oder $H_2B(pz)_2Mo(CO)_2-\pi-C_3H_5$ überführbar sind. In der letzten Verbindung liegt eine $B-H-Mo$ -Brücke vor, was ihre chemische Stabilität verständlich macht^[3].

Die dreizähligen Liganden $RB(pz)_3^-$ bilden sowohl den Metallocenen ähnliche, thermisch und chemisch sehr beständige Chelate von D_{3h} -Symmetrie, $[RB(pz)_3]_2M$, als auch Analoge von Halbsandwich-Verbindungen, wie z. B. $RB(pz)_3Mo(CO)_2N=NAr$. Obwohl diese Komplexe den entsprechenden C_5H_5 -Komplexen ähnlich sind, sind sie doch meistens chemisch sowie auch thermisch wesentlich beständiger. So wurde mit $HB(pz)_3^-$ ein stabiles Monocarbonylkupfer-Derivat, $HB(pz)_3CuCO$, erhalten^[4].

Der Ligand $B(pz)_4^-$ kann bis-zweizählig auftreten und Spiro-Kationen wie $[\pi-C_3H_5Pd(pz)_2B(pz)_2Pd-\pi-C_3H_5]^+$ liefern^[5]. Verschiedene Arten stereochemischer Unbeständig-

keit wurden an Polypyrazolylborato-Komplexen NMR-spektroskopisch untersucht.

Obwohl die Polypyrazolylborate nur σ - und keine π -Bindungen zu Metallen aufweisen, sind ihre Chelate sehr stabil; in vielen Fällen werden Phosphan- und Cyclopentadienyl-Liganden aus deren Komplexen verdrängt. Die Vorteile von Polypyrazolylboraten als Liganden liegen darin, daß 1. alle ihre Salze, die sich sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln verwenden lassen, leicht darstellbar und luftbeständig sind; 2. daß man den Ligand $HB(pz)_3^-$ mit bis zu zehn Substituenten synthetisieren und so die sterischen und elektronischen Verhältnisse auf beliebige Weise ändern kann, wobei die ursprüngliche C_{3v} -Symmetrie des Liganden erhalten bleibt; 3. daß die C -Protonen sich hervorragend als Symmetriesonde und zur Untersuchung von dynamischen Vorgängen in den Komplexen eignen; und schließlich 4. daß für jeden $R_nB(pz)_{4-n}^-$ -Ligand ein isosterer und isoelektronischer, jedoch neutraler $R_nC(pz)_{4-n}$ -Ligand existiert, so daß man ganz analoge Metallkomplexe herstellen kann, die aber eine um +1 pro Ligand höhere Ladung besitzen. Dies trifft bei keinem anderen Ligandensystem zu.

Wenn auch die Polypyrazolylborate nun erst kurze Zeit bekannt sind, so haben sie sich schon als nützliche Liganden bewährt, und es ist gewiß noch mehr von ihnen zu erwarten.

[GDCh-Ortsverband Saar, am 18. Mai 1973 in Saarbrücken]
[VB 373]

[*] Dr. S. Trofimenko
Plastics Department, Experimental Station
E. I. du Pont de Nemours and Co.
Wilmington, Del. 19898 (USA)

- [1] S. Trofimenko, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1842 (1966).
- [2] S. Trofimenko, Accounts Chem. Res. 4, 17 (1971).
- [3] C. A. Kosky, P. Ganis u. G. Avitabile, Acta Crystallogr. B 27, 1859, 2493 (1971).
- [4] M. I. Bruce u. A. P. P. Ostaszewski, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1124.
- [5] S. Trofimenko, J. Coord. Chem. 2, 75 (1972).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über Fortschritte der Chemie aliphatischer Diazoketone informieren A. L. Fridman, G. S. Imagilova, U. S. Zahsov und S. S. Novikov. Der Bericht behandelt die Synthesemöglichkeiten und gibt einen Überblick über die Literatur, die die chemischen Eigenschaften beschreibt. Den physikalischen Eigenschaften, auch Problemen der p - π -Konjugation und der Rotationsisomerie, sowie der biologischen Aktivität sind weitere Kapitel gewidmet. [Advances in the Chemistry of Aliphatic Diazoketones. Russ. Chem. Rev. 41, 371–389 (1972); 295 Zitate]

[Rd 627 –Q]

Übergangsmetallkomplexe mit dem Liganden N^{3-} sind Gegenstand einer Übersicht von W. P. Griffith. Einem allgemeinen Teil, in dem Vorkommen, Stereochemie, Bindungsarten, Darstellung und Eigenschaften von Nitridokomplexen behandelt werden, folgt die Beschreibung der Chemie der bekannten Komplexe dieses Typs; nicht aufgenommen sind hochpolymere Nitrido-Verbindungen und die meisten binären Nitride. Quecksilber wird wegen seiner ungewöhnlich interessanten Nitrid-Chemie hier als „Übergangsmetall ehrenhalber“ betrachtet. [Transition Metal Nitrido Complexes. Coord. Chem. Rev. 8, 369–396 (1972); 100 Zitate]

[Rd 639 –H]

Reaktionen der substituierten 1,3,3-Trichlor-2-aza-1-propene behandeln K. Findeisen, K. Wagner und H. Holtschmidt. Polychlor-2-aza-1-propene, besonders das Pentachlorderivat („Trichlormethyl-isocyanid-dichlorid“ (TMI), sind durch Hochtemperaturchlorierung leicht zugänglich. TMI

reagiert mit Carbonsäureamiden zu Nitrilen und mit Alkoholen zu Alkylhalogeniden, Alkylurethanen und Kohlen-säureestern. Mit Aldehyden bzw. Carbonsäureanhydriden entstehen Dichloralkane bzw. Säurechloride. TMI und höhere Homologe eignen sich zum Aufbau von Heterocyclen, z. B. 1,3,5-Triazin, Pyrimidin, Chinazolin, 1,2,4-Triazol und 1,2,4-Oxadiazol. [Reaktionen der substituierten 1,3,3-Trichloro-2-aza-propene [N-(1,1-Dichloro-alkyl)-imidchloride]. *Synthesis* 1972, 599-605; 14 Zitate]

[Rd 617 -M]

Der Spinzustand von Kobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen der Koordinationszahl fünf hängt von den Donoratomen der Liganden und von der Komplexgeometrie ab. Diesen Zusammenhang analysiert *L. Sacconi*. In einer umfangreichen Tabelle zeigt er, wie die Summe der Nucleophiliekonstanten der Donoratome mit dem Spinzustand verknüpft ist: Ein weniger nucleophiler Ligandensatz gibt magnetisch normale, ein stärker nucleophiler magnetisch anomale Komplexe. Auf dieser Beziehung beruhende Voraussagen des Spinzustandes versagen immer dann, wenn ein Metall-Ligand-Abstand erheblich größer ist als die anderen vier. [The Influence of Geometry and Donor-Atom Set on the Spin State of Five-Coordinate Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 8, 351-367 (1972); 117 Zitate]

[Rd 638 -H]

Komplexe der Platinmetalle mit molekularem Sauerstoff besprechen *V. J. Choy* und *C. J. O'Connor*. Die Autoren beschränken sich auf einkernige Komplexe mit gleichwertigen Sauerstoffatomen, die zwei Koordinationsstellen des Metalls besetzen. IR-Spektren und Strukturdaten (Bindungslängen) werden diskutiert und die Metall-Sauerstoff-Bindung im Sinne der MO-Theorie besprochen. Dem schließt sich ein Kapitel über die Reaktionskinetik der Bildung (sofern die Bildung reversibel ist, auch des Zerfalls) dieser Verbindungen an, schließlich werden stöchiometrische und besonders homogen-katalytische Reaktionen der Disauerstoffkomplexe erörtert, die von erheblicher Bedeutung für unser Verständnis von der Funktionsweise der Metallenzyme sind. [Chelating Dioxygen Compounds of the Platinum Metals. *Coord. Chem. Rev.* 9, 145-170 (1972); 86 Zitate]

[Rd 636 -H]

Patente

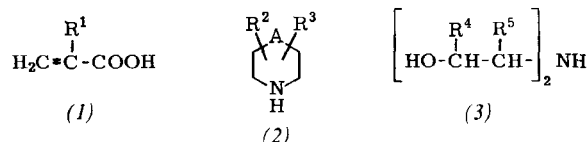
Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Bei der Niederdruckpolymerisation von Propylen in der Gasphase mit Hilfe von Ziegler-Katalysatoren entsteht üblicherweise ein beträchtlicher Anteil an n-heptan-löslichem Material, der die Qualität, insbesondere von Spritzgußartikeln, verschlechtert. Dieser Anteil kann merklich herabgesetzt und zugleich die Nachbehandlung zur Entfernung von Katalysatoren aus dem Endprodukt eingespart werden, wenn man die Katalysatorkomponenten vor Einführung in den Reaktionsreaktor unter Inertgas oder unter Monomerem bei Normaldruck oder wenig erhöhtem Druck vereinigt und ein so reines Propylen verwendet, daß die erreichte Katalysatorausbeute mehr als 10000

Teile Polymeres/Teil Schwermetallkomponente beträgt und die Katalysatoraktivität in der Stunde größer als 1000 Teile Polymeres/Teil Schwermetallkomponente ist. [DOS 2049623; Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen]

[PR 71 -T]

Blasenfreie Polyacrylatgußteile, deren Herstellung bisher schwierig war, werden auf einfache Weise erhalten, wenn man Monomere der Formel (1) mit einem Initiator der

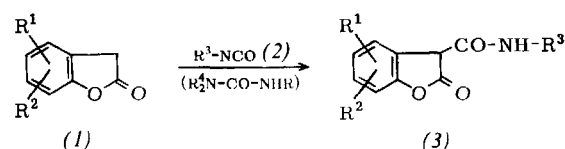


R = Alkyl (C₁-C₃₀); R¹ = H, Alkyl (C₁-C₃); R², R³ = H, Alkyl (C₁-C₃); R² und R³ sitzen an verschiedenen Ring-C-Atomen; A = CH₂, O oder NH; R⁴, R⁵ = H, Alkyl (C₁-C₃); R⁴ und R⁵ sind gleich oder verschieden.

Formel (2) oder (3) unter Schutzgas umgesetzt. In einem Reaktor wird das Monomere mit dem Initiator innig gemischt und reagiert zu einem viskosen Vorpolymerisat, das man anschließend bei Ruhebedingungen blasenfrei auspolymerisieren läßt. Als Initiatoren der Formel (2) sind Piperidin, Morpholin, Piperazin und ihre Alkylderivate, als Initiatoren der Formel (3) sind 2,2'-Iminodijäthanol, 1,1'-Iminodiisopropanol und ähnliche Verbindungen genannt. Als Monomer dient besonders Methylmethacrylat. [DOS 2145289; Texaco Development Corp., New York]

[PR 67 -S]

2-Oxo-2,3-dihydro-benzofuran-3-carboxamide (3) und ihre pharmakologisch verträglichen Salze können als entzündungshemmende Mittel verwendet werden. Die Verbin-

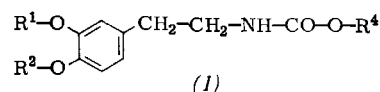


R¹, R² = H, F, Cl, Br, CF₃, OCF₃, Alkyl (C₁-C₃), Alkoxy (C₁-C₃); R³ = Naphthyl, (substituiertes) Phenyl, Alkyl (C₁-C₄), Alkoxy, Alkylthio, CF₃, OCF₃; R⁴ = Aryl

dungen (3) lassen sich durch Reaktion von 2-Oxo-2,3-dihydro-benzofuran (1) mit Isocyanaten (2) oder trisubstituierten Harnstoffen herstellen. [DOS 2150901; Pfizer Inc., New York, N. Y.]

[PR 93 -N]

Disubstituierte N-Phenäthylcarbamidsäureester (1) lassen sich als Antidepressantien verwenden. Sie eignen sich ferner als Wirkstoffe für oral verabreichbare Mittel gegen Parkinsonismus mit langanhaltender Wirkung. [DOS



(1)

R¹, R² = H, (substituiertes) Benzyl, COOR³, CONHR³, COSR³; R³ = Alkyl, Alkenyl, Alkynyl (C₁-C₅); R⁴ = Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Cyclopropylmethyl, 2-(2-Furyl)äthyl, Cyclobutyl

2160973, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wis.]

[PR 104-N]