

Die vielseitigen Polypyrazolylborate

Von Swiatoslaw Trofimenko^[1]

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

Die zweizähnigen 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. $\text{Mo}(\text{CO})_6$, reagieren sie zu anionischen Tetracarbonyl-Komplexen, die durch Umsetzung mit Allylhalogeniden leicht in formal 16-Elektronen-Komplexe wie $\text{Et}_2B(pz)_2\text{Mo}(\text{CO})_2-\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ oder $\text{H}_2B(pz)_2\text{Mo}(\text{CO})_2-\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ überführbar sind. In der letzten Verbindung liegt eine $B-H-Mo$ -Brücke vor, was ihre chemische Stabilität verständlich macht^[3].

Die dreizähnigen Liganden $RB(pz)_3^-$ bilden sowohl den Metallocenen ähnliche, thermisch und chemisch sehr beständige Chelate von D_{3d} -Symmetrie, $[RB(pz)_3]_2M$, als auch Analoge von Halbsandwich-Verbindungen, wie z. B. $RB(pz)_3\text{Mo}(\text{CO})_2N=NAr$. Obwohl diese Komplexe den entsprechenden $C_5\text{H}_5^-$ -Komplexen ähnlich sind, sind sie doch meistens chemisch sowie auch thermisch wesentlich beständiger. So wurde mit $HB(pz)_3^-$ ein stabiles Monocarbonylkupfer-Derivat, $HB(pz)_3\text{CuCO}$, erhalten^[4].

Der Ligand $B(pz)_4^-$ kann bis-zweizähnig auftreten und Spiro-Kationen wie $[\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Pd}(pz)_2B(pz)_2\text{Pd}-\pi\text{-C}_3\text{H}_5]^+$ 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 Ligandsystem 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]

[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).

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

RUNDSCHEAUF

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 $p-\pi$ -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 Nitrido-komplexen 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 Pentachlorerivat („Trichlormethyl-isocyanid-dichlorid“ (TMI), sind durch Hochtemperaturchlorierung leicht zugänglich. TMI