

Stark polarisierende Co^{2+} -Ionen aus $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und Pyridin in Kohlenwasserstoffen: Synthese und Struktur von $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]_2[\text{Co}(\text{py})_4]$ und $[(\text{CO})_4\text{CoCo}(\text{py})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ **

Von Giuseppe Fachinetti*, Giovanni Fochi,
Tiziana Funaioli und Pier Francesco Zanazzi*

Lewis-Basen im großen Überschuß begünstigen die Disproportionierung von Carbonylmittel-Komplexen^[1]. Dabei werden von der Base eingekapselte Kationen sowie Carbonylmittelat-Anionen gebildet. Mit relativ schwachen Basen oder bei Verwendung nur geringer Mengen an starken Basen in Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante führt die Disproportionierung neutraler Carbonylmittelkomplexe zu „homonuclearen Ionenpaaren“ (HNIP), bestehend aus Komplexkationen und Carbonylmittelat-Anionen^[2]. Die Reaktivität der Anionen wird durch die Assoziation mit aciden Gegenionen beeinflusst^[3]. Die Untersuchung von HNIPs kann zu einem besseren Verständnis der Chemie der Carbonylmittelkomplexe beitragen. Sichere Hinweise auf ein derartiges Verhalten existieren für $[\text{V}(\text{CO})_6]$ 1 und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 2: Die Reaktion von 1 mit Tetrahydrofuran (THF) führt zum strukturell charakterisierten Komplex $[(\text{OC})_5\text{VCOV}(\text{thf})_4\text{OCV}(\text{CO})_3]$ ^[5]. Ähnlich reagiert 2 mit Pyridin (py) zum vierkernigen HNIP $[(\text{py})_4\text{FeFe}(\text{CO})_4]_2$ ^[6]. Laut Strukturanalyse sind Kation und Anion über direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen assoziiert. Bei Zugabe geringer Mengen py zur $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 3 in THF erhielten wir spektroskopische Hinweise auf ein $\text{Co}^{2+}/[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -HNIP^[7], aus dem Isocarbonylverbindungen und Spezies mit direkten Metall-Metall-Wechselwirkungen resultieren. Wir fanden nun, daß 3 in Kohlenwasserstoffen, die – bezogen auf Cobalt – geringe Mengen py enthalten, HNIPs bildet. Zwei Verbindungen dieser Art wurden isoliert, und ihre Molekülstrukturen wurden bestimmt.

Die Zugabe einer äquimolaren Menge py zu 3 in Hexan führt zur Gasentwicklung und zur Bildung eines karminroten Feststoffs der Zusammensetzung $[\text{Co}_7(\text{CO})_{20}(\text{py})_4]$ 4 (Ausbeute 60%)^[8]. Das IR-Spektrum (Nujol) erinnert im Bereich der CO-Streckschwingungen (2078 (w), 2016 (vs), 1995 (sh), 1980 (m), 1964 (m), 1520 (m) cm^{-1}) an das Spektrum einer etherischen Lösung des $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ -Clusters^[4]. Aus der Mutterlauge wurden für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle gezüchtet^[9].

4 enthält ein nahezu oktaedrisch koordiniertes Co^{2+} -Ion (Abb. 1), das in der äquatorialen Ebene an vier py-Stickstoffatome gebunden ist. Die axialen Positionen werden von den Sauerstoffatomen der μ_3 -CO-Gruppen besetzt, die zu zwei $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ -Einheiten gehören. Die Abstände und Winkel in den beiden $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ -Clustern sind vergleichbar mit den Werten, die für andere Oxymethylidene- $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ -Cluster gefunden wurden^[4].

Im festen Zustand ist 4 unbegrenzt haltbar, die Verbindung zerfällt jedoch schnell in THF oder Toluol unter Bildung dunkelgrüner Lösungen. Die IR-Spektren dieser Lö-

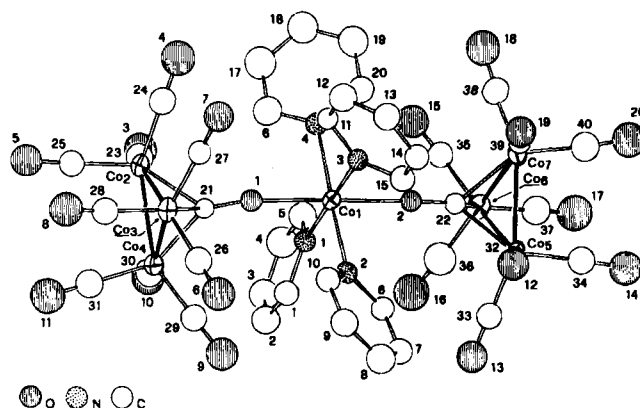


Abb. 1. Struktur von $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]_2[\text{Co}(\text{py})_4]$ 4 im Kristall. Einige wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Co-Co-Abstand in den $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ -Einheiten: 2.502 (Mittelwert), C-O(terminal) = 1.16 (Mittelwert), C21-O1 = 1.233(12), C22-O2 = 1.239(13), Co1-O1 = 2.154(7), Co1-O2 = 2.146(7), Co1-N = 2.144 (Mittelwert); C21-O1-Co1 = 168.7(6), C22-O2-Co1 = 173.0(6).

sungen zeigen das bereits für die THF-Lösungen von 3 in Gegenwart geringer Mengen py beschriebene komplizierte Bild^[2]. Daraus kann geschlossen werden, daß noch andere $\text{Co}^{2+}/[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -HNIPs von 4 gebildet werden. Bei langsamer Diffusion von *n*-Hexan-Dampf in eine Toluollösung von 4 entstehen in geringer Ausbeute große schwarz-grüne Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Co}_3(\text{CO})_8(\text{py})_3]$ 5^[10]. Das IR-Spektrum (Nujol) von 5 hat Banden bei 2050 (m), 1992 (m), 1947 (s), 1933 (s), 1887 (m) und 1867 (s) cm^{-1} . 5 kann auch direkt in 90proz. Ausbeute aus 3 und py in Toluol/*n*-Hexan-Mischungen erhalten werden^[11]. Die Röntgen-Strukturanalyse von 5 ergab, daß die Verbindung aus nahezu regulären tetraedrischen $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ - und zweikernigen $[(\text{OC})_4\text{CoCo}(\text{py})_3]^+$ -Ionen besteht (Abb. 2); das Co-Atom im Kation, das die Carbonylgruppen trägt, ist verzerrt trigonal-bipyramidal, das mit den py-Gruppen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Co-Co-Abstand ist mit 2.490(2) Å kurz im Vergleich zu den 2.52 Å, die in 3 gefunden wurden. Die Isolierung von 5 aus Lösungen, die sowohl 3 als auch py enthalten, läßt vermuten, daß der Elektronentransfer bei der Disproportionierung und Synproportionierung von Carbonylmittel-Komplexen sowohl mit^[12] als auch ohne Bildung von Isocarbonyl-Intermediaten ablaufen kann.

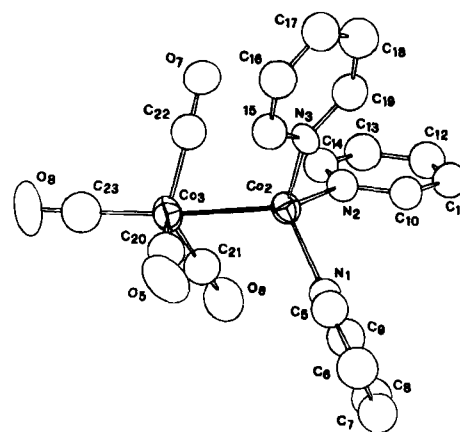


Abb. 2. Struktur von $[(\text{OC})_4\text{CoCo}(\text{py})_3]^+$ im Kristall von 5. Einige wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Co2-Co3 = 2.490(2), C-O = 1.14 (Mittelwert), Co3-C23 = 1.816(13), Co3-C₃₀ = 1.74 (Mittelwert), Co2-N = 2.035 (Mittelwert); Co2-Co3-C23 = 175.7(4), Co2-Co3-C₃₀ = 77.9 (Mittelwert), Co3-Co2-N = 112.8 (Mittelwert), Co3-C₃₀-O = 176.7 (Mittelwert).

[*] Prof. G. Fachinetti, Dr. G. Fochi, Dr. T. Funaioli
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
dell'Università degli Studi di Pisa
Via Risorgimento 35, I-56100 Pisa (Italien)
Prof. P. F. Zanazzi
Dipartimento di Scienze della Terra
dell'Università degli Studi di Perugia
Piazza dell'Università, I-06100 Perugia (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Pubblica Istruzione (Rom) gefördert. Wir danken Prof. Fausto Calderazzo für hilfreiche Diskussionen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ **3** über eine durch Basen beschleunigte Disproportionierungsreaktion als Quelle für stark polarisierende Co^{2+} -Ionen fungieren kann, wenn nur geringe Basenmengen eingesetzt werden.

Eingegangen am 2. Februar 1987 [Z 2081]

- [1] W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **8** (1970) 1.
 [2] G. Fachinetti, F. Del Cima, G. Sbrana, T. Funaioli, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) C 23.
 [3] M. Y. Darensbourg, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 221.
 [4] C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* **23** (1984) 219, zit. Lit.
 [5] M. Schneider, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **121** (1976) 365.
 [6] G. Fachinetti, G. Fochi, T. Funaioli, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 89.
 [7] G. Fachinetti, G. Fochi, T. Funaioli, *J. Organomet. Chem.* **301** (1986) 91.
 [8] 1.5 mL py (18.6 mmol) in 100 mL *n*-Hexan werden unter Rühren zu einer Lösung von **3** (6.6 g, 19.3 mmol) in 500 mL *n*-Hexan getropft. Parallel zur Gasentwicklung fällt **4** als karminroter, feinkristalliner Feststoff aus. Nach der Zugabe wird der Feststoff abgetrennt und mit 25 mL *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute: 4.25 g (60%).
 [9] **4**: trikline Kristalle, $P\bar{1}$, $a = 16.910(3)$, $b = 13.171(3)$, $c = 12.125(3)$ Å, $\alpha = 104.80(2)$, $\beta = 97.45(2)$, $\gamma = 108.95(2)^\circ$, $V = 2401.7$ Å³, $Z = 2$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des SIR-Pakets gelöst (G. Casciarano, C. Giacovazzo, M. C. Burla, A. Nunzi, G. Polidori, M. Camalli, R. Spagna, D. Viterbo, IX. Eur. Crystallographic Meeting, Turin 1985, Abstracts 1-046), und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem SHELX-76-Programm verfeinert. Um die Parameter zu limitieren, wurden die Pyridinringe als perfekte Sechsecke mit einer Kantenlänge von 1.395 Å festgesetzt und als feste Gruppen verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden berechnet ($\text{C-H} = 1.08$ Å, $U = 0.16$ Å²). Nur Co wurde anisotrop verfeinert, $R = 0.059$; $R_w = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2)^{1/2} = 0.064$ ($1/w = \sigma^2(F_o) + 0.0039 F_o^2$) für 2837 unabhängige Reflexe ($I \geq 3\sigma(I)$); Philips-PW1100-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator.
 [10] **5**: monokline Kristalle, $P2_1/n$, $a = 22.699(3)$, $b = 13.340(3)$, $c = 9.050(3)$ Å, $\beta = 98.79(2)^\circ$, $V = 2708.2$ Å³, $Z = 4$. Die Struktur wurde wie unter [9] beschrieben gelöst und verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop verfeinert ($U = 0.15$ Å²). Co-, O- und N-Atome wurden anisotrop verfeinert; 2172 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$; $R = 0.048$; $R_w = (\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2)^{1/2} = 0.051$ ($1/w = \sigma^2(F_o) + 0.0003 F_o^2$). - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52384, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [11] Zu 3.8 g (11.1 mmol) **3** in 100 mL Toluol/*n*-Hexan werden 1.85 mL (22.9 mmol) py gegeben. Die Lösung wird unter vermindertem Druck 4 h gerührt. **5** wird als smaragdgrüner, feinkristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 4.1 g (87%).
 [12] T. G. Richmond, Q. Shi, W. C. Trogler, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 76.

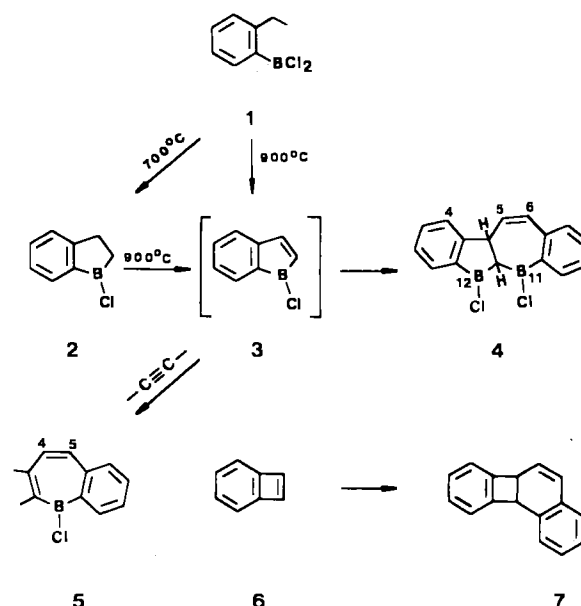
Erste Synthese eines Benzoborols**

Von Wolfgang Schacht und Dieter Kaufmann*

Seit der Berechnung der Geometrien und Resonanzenergien von Borakleinringssystemen durch P. von R. Schleyer et al.^[1] hat sich dieses Gebiet auch experimentell als fruchtbar erwiesen. Antiaromatische Borole sind bisher jedoch nur als hochsubstituierte, sterisch^[2] oder elektronisch^[3] stabilisierte Derivate bekannt geworden. Das mit dem Benzoborol **3** verwandte Benzocyclobutadien **6**^[4] konnte nur bei tiefen Temperaturen isoliert werden. Da die Blitzvakuumpyrolyse zur Erzeugung benzoanellierter Boracycloalkene bereits erfolgreich verwendet worden ist^[5],

haben wir versucht, einen ersten Zugang zu Benzoborolen durch Pyrolyse von Boraindanen zu eröffnen. Der zu erwartenden sehr hohen Reaktivität nur auf einer Seite substituierter Borol-Derivate sollte durch Matrix-Isolation nach der Pyrolyse Rechnung getragen werden.

Das 1-Chlor-1-boraindan **2**^[6] ließ sich mit guter Ausbeute (81%) durch Blitzvakuumpyrolyse von Dichlor(2-ethylphenyl)boran **1** bei 700°C/10⁻³ Torr ohne Bildung von Nebenprodukten gewinnen^[7]. Bei einer Pyrolysetemperatur von 900°C trat Dehydrierung ein. Das auf 77 K gekühlte Pyrolysat war intensiv gelb. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur verschwand die Farbe weitgehend. Aus dem Pyrolysat konnten mit einer Ausbeute von 56% farblose Kristalle eines Dimers von **3** gewonnen werden, bei dem es sich nach den ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR- sowie massenspektroskopischen Daten um *cis*-11,12-Dichlor-4b,11,11a,12-tetrahydro-11,12-diboradibenzo[*a,f*]azulen **4** handelt.



Die ausschließliche Bildung des Dimers **4** ist auch im Hinblick auf Ähnlichkeiten im Reaktionsverhalten des Benzoborols **3** und des verwandten Benzocyclobutadiens **6** interessant. Denn **6** kann, abhängig von den Reaktionsbedingungen, zu zwei unterschiedlichen Arten von Dimeren reagieren, dem [2+2]-Cycloaddukt Dibenzotricyclooctadien^[8] und dem Produkt einer formalen Einschubreaktion, dem Dibenzobicyclo[4.2.0]octatrien **7**^[9]. **7** entspricht strukturell dem Benzoborol-Dimer **4**, dessen Bildung sich über eine regiospezifische *syn*-Vinylborierung einer Borol-Doppelbindung mit der B-C_{Vinyl}-Bindung eines zweiten Moleküls **3** beim Aufwärmen der Matrix erklären läßt.

Die gelbe Farbe des gekühlten Pyrolysats von **2** war ein zusätzliches Indiz für die primäre Bildung von **3**, denn auch die Kristalle von *B*-Chlordibenzoborol sind gelb^[3a]. Ein ¹H-NMR-spektroskopischer Nachweis des Monomers gelang nicht einmal bei -90°C. **3** ist offenbar so reaktiv, daß es schon bei dieser Temperatur vollständig zu **4** dimertisiert.

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) erlaubt die Charakterisierung reaktiver Moleküle im Hochvakuum. Bei der pyrolytischen Dehydrierung (925°C) des Boraindans **2** im Photoelektronenspektrometer (He(I)) wurde eine neue Absorptionsbande bei niedriger Ionisationsenergie (8.53 eV) registriert, die der π -Ionisation eines Benzo-

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Kaufmann, Dipl.-Chem. W. Schacht
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.