

Gerhard E. Herberich und Georg Greiß

Derivate des Borabenzols, I

Kobalt-Komplexe des 1-Phenyl- und 1-Methylborinat-Ions¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 13. Juni 1972)

Ein Weg zu Derivaten des unbekannten Borabenzols (C_5H_5B , Borin) wird durch die Reaktion von $Co(C_5H_5)_2$ mit Organylbordi-halogeniden ($C_6H_5BCl_2$, $C_6H_5BBr_2$, CH_3BBr_2) erschlossen. Paramagnetische Neutralkörper $Co(C_5H_5)(C_5H_5BR)$ und $Co(C_5H_5BR)_2$ sowie diamagnetische Kationen $[Co(C_5H_5)(C_5H_5BR)]^+$ ($R = C_6H_5$, CH_3) werden beschrieben. In diesen Übergangsmetall- π -Komplexen neuen Typs sind Borinat-Ionen $[C_5H_5BR]^-$ als benzolähnliche Hexahapto-Liganden an das Metall gebunden.

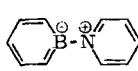
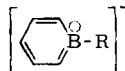
Borabenzene Derivatives, I**Cobalt Complexes of 1-Phenylborinate and 1-Methylborinate Ions¹⁾**

Derivatives of the unknown borabenzene (C_5H_5B , borin) become accessible by the reaction of $Co(C_5H_5)_2$ with organoboron dihalides ($C_6H_5BCl_2$, $C_6H_5BBr_2$, CH_3BBr_2). Uncharged paramagnetic complexes $Co(C_5H_5)(C_5H_5BR)$ and $Co(C_5H_5BR)_2$ as well as diamagnetic cations $[Co(C_5H_5)(C_5H_5BR)]^+$ ($R = C_6H_5$, CH_3) are described. In these novel transition-metal π -complexes borinate ions $[C_5H_5BR]^-$ are bound to the metal as benzenoid *hexahapto*-ligands.

Borabenzol oder Borin⁴⁾, C_5H_5B , ist nicht bekannt. Die Betrachtung seiner Formeln, der Singulett-Formel **1a** und der Triplett-Formel **1b**, führt zu folgenden Thesen:

1. Borabenzol ist eine hochreaktive Spezies und kann nicht in Substanz dargestellt werden.

2. Borabenzol kann durch Elektronenpaar-Donatoren stabilisiert werden. Neutrale Addukte vom Typ des Pyridin-borins **2** und Salze von Borinat-Ionen **3** ($R = CH_3$, C_6H_5 , OH u. a.) werden synthetisiert und isoliert werden können.

**1a****1b****2****3**

¹⁾ Für zwei vorangegangene Kurzmitteil. siehe l. c.²⁾ und l. c.³⁾.

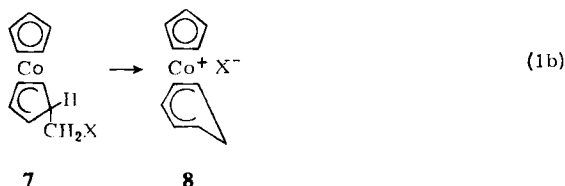
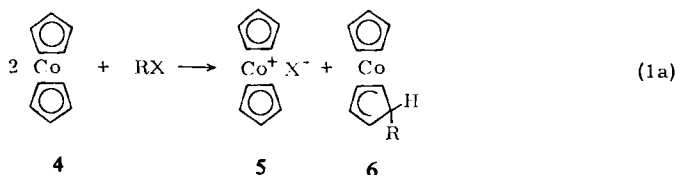
²⁾ G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, Angew. Chem. **82**, 838 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 805 (1970).

³⁾ G. E. Herberich, G. Greiß, H. F. Heil und J. Müller, Chem. Commun. **1971**, 1328.

⁴⁾ Borabenzol muß systematisch Borin heißen. Die vom Borabenzol abgeleiteten Anionen werden im folgenden als Borinat-Ionen, ihre Komplexe als Borinato-Komplexe bezeichnet.

Als erstes Derivat des Borabenzols haben wir 1970 das Cyclopentadienyl(1-phenylborinato)kobalt-Kation **11a** bei der Umsetzung von Dicyclopentadienylkobalt (**4**) mit Phenylbordiobromid (**9a**) entdeckt und charakterisiert²⁾. 1971 gelang dann *Ashe III* und *Shu* die Synthese von Lithium(1-phenylborinat)⁵⁾. Dibenzo-Derivate des Borabenzols wie Lithium(1-phenyldibenzo[*b.e*]borinat)⁶⁾ und Lithium(1-mesityldibenzo[*b.e*]borinat)⁷⁾ sind ebenfalls in jüngster Zeit erstmals dargestellt worden.

Unser Weg zu Derivaten des Borabenzols gründet sich auf zwei früher untersuchte Reaktionstypen, nämlich die Redox-Reaktion (1a) und die Ringerweiterung (1b). $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ **4** reagiert mit zahlreichen organischen Halogeniden RX unter Bildung von



Dicyclopentadienylkobalt-Salzen **5** und 5-*exo*-Organyl-Derivaten **6** des Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalts⁸⁾. Speziell mit geminalen Dihalogeniden wie Dibrommethan ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Br}$, $\text{X} = \text{Br}$) oder Chlorjodmethan ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{X} = \text{J}$) entstehen im Redoxschritt (1a) 5-*exo*-Halogenmethyl-Verbindungen **7**, die ihrerseits in polaren Medien sehr leicht unter Ringerweiterung (1b) zu Cyclopentadienyl-cyclohexadienylkobalt-Salzen **8** heterolysieren^{9,10)}. Vom Standpunkt des „Synthese-Designs“ ist das Gesamtergebnis der Reaktionsfolge (1) die *Einschiebung* einer *Methylengruppe* in einen der Cyclopentadienyl-Ringe von **4**. Offensichtlich kann man in ähnlicher Weise Kobalt- π -Komplexe neuartiger *heterocyclischer* Liganden darstellen, soweit es gelingt, in der Reaktionsfolge (1) das geminale organische Halogenid durch entsprechende Nichtmetallhalogenide zu ersetzen. Nach diesem Konzept haben wir mit Organylboridihalogeniden **9** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$, CH_3BBr_2) die Borinato-kobalt-Komplexe **10**, **11** und **12** erhalten, wie im folgenden ausgeführt wird. Über Reaktionen von **4** mit Bortrihalogeniden, Diorganylborhalogeniden und Pyridin-bortribromid werden wir später berichten¹¹⁾.

⁵⁾ A. J. Ashe III und P. Shu, J. Amer. chem. Soc. **93**, 1804 (1971).

⁶⁾ P. Jutzi, Angew. Chem. **84**, 28 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 53 (1972).

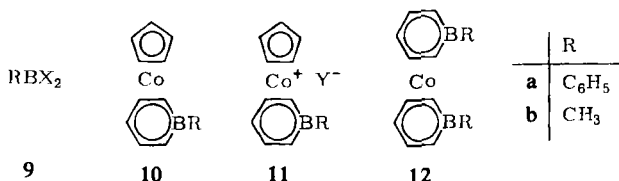
⁷⁾ R. van Veen und F. Bickelhaupt, J. organomet. Chem. **30**, C 51 (1971).

⁸⁾ G. E. Herberich und J. Schwarzer, J. organomet. Chem. **34**, C 43 (1972), und dort zitierte Literatur.

⁹⁾ G. E. Herberich und J. Schwarzer, Chem. Ber. **103**, 2016 (1970).

¹⁰⁾ G. E. Herberich, G. Greiß und H. F. Heil, J. organomet. Chem. **22**, 723 (1970).

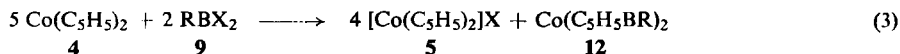
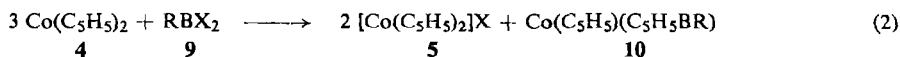
¹¹⁾ G. E. Herberich, E. Bauer, G. Greiß und H. F. Heil, unveröffentlichte Versuche.



I. Neutrale paramagnetische Borinato-kobalt-Komplexe

Dicyclopentadienylkobalt (**4**) reagiert mit Organylbordi-halogeniden **9** wesentlich leichter als mit den entsprechenden geminalen organischen Halogeniden: Schon bei Temperaturen zwischen -50° und -80° setzt die Abscheidung von Dicyclopentadienylkobalt-Salzen **5** ein¹²⁾. Dabei entstehen Produktgemische, deren Zusammensetzung stark vom Mengenverhältnis der Reaktanden und von der Reaktionsführung abhängt.

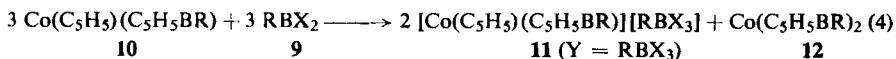
In einem typischen Ansatz wird **4** in Toluol bei -78° mit einer toluolischen Lösung von **9a** ($\text{X} = \text{Br}$) im Molverhältnis **4** : **9a** = 2.5 : 1 versetzt. Man läßt die Temperatur im Verlauf von 2 Stdn. auf Raumtemperatur ansteigen und filtriert die ausgeschiedenen gelben Salze **5** ab. Beim angegebenen Mengenverhältnis ist im Filterkuchen kein Kation **11a** nachweisbar. Das rotbraune Filtrat ist beständig gegen Wasser und Methanol und enthält keine bromhaltigen Verbindungen — im Gegensatz zu dem, was man nach Schema (1) hätte erwarten können. Durch Chromatographie an Al_2O_3 mit Pentan gelingt die Auftrennung in fünf Substanzen: Neben sehr wenig unverbrauchtem **4** findet man als Hauptprodukt **10a**, als Nebenprodukt **12a** und in Spuren zwei weitere Komplexe unbekannter Konstitution. Das Hauptprodukt ist also das Ergebnis einer ersten Einschlebung einer Phenylborylen-Gruppe, das Nebenprodukt das einer erneuten, zweiten Einschlebung. Die Stöchiometrie dieser Einschleubungen kann durch Gl. (2) und Gl. (3) beschrieben werden (vgl. Abschnitt IV.), und die Ausbeute an **10a** beträgt 80%, bezogen auf Gl. (2), die an **12a** 9%, bezogen auf Gl. (3).



10a kann bei Raumtemperatur genau wie **4** mit **9a** ($\text{X} = \text{Br}$) in Benzol umgesetzt werden. Dabei scheiden sich Salze **11a** ab und gleichzeitig entsteht wieder durch Einschlebung einer Phenylborylen-Gruppe **12a**. Diese Reaktion ist offensichtlich der Reaktion (2) analog. Qualitative Versuche zeigten allerdings, daß **10a** nur dann völlig verbraucht wird, wenn **10a** : **9a** $\leq 1 : 1$, so daß insgesamt Gl. (4) naheliegt¹³⁾:

¹²⁾ Vgl. z. B. CH_3CHBr_2 mit CH_3BBR_2 : CH_3CHBr_2 reagiert mit **4** in Benzol erst bei 40° mit präparativ brauchbarer Geschwindigkeit¹⁰⁾.

¹³⁾ Dieses Teilproblem bedarf weiterer Klärung. Eine Isolierung und Charakterisierung der Organyltrihalogenoborate **11** ($\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_3, \text{C}_6\text{H}_5\text{BBR}_3, \text{CH}_3\text{BBR}_3$) wurde nicht versucht. Für Borat-Ionen ähnlichen Typs siehe z. B. *M. F. Lappert in The Chemistry of Boron and its Compounds*, S. 451, Herausgeber *E. L. Muetterties*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1967; *A. G. Massey, Advances inorg. Chem. Radiochem.* **10**, 101, 102 (1967).



Zur präparativen Gewinnung von **12a** setzt man **4** zweckmäßig im Eintopf-Verfahren mit einem Überschuß von **9a** um. Dabei ist die erste Einschlebung einer Phenylborylen-Gruppe sehr viel schneller als die zweite, so daß im wesentlichen zuerst **4** in **10a** und Salze **5** umgewandelt wird und anschließend das jetzt intermediäre **10a** langsam bei Raumtemperatur in **12a** und Salze **11a** übergeht. Die Stöchiometrie der Bildung von **12a** ist beim Eintopf-Verfahren nicht mehr eindeutig bestimmt. Während nämlich bei der zweistufigen Synthese von **12a** über die Reaktionen (2) und (4) sich stöchiometrisch ein Umwandlungsverhältnis von **12a** : **4** = 1 : 9 berechnet, wird beim Eintopf-Verfahren zumindest ein geringer Teil von **12a** nach dem günstigeren Umwandlungsverhältnis **12a** : **4** = 1 : 5 (vgl. Gl. (3)) gebildet. Mit Phenylbordichlorid **9a** (X = Cl) werden die gleichen Ergebnisse wie mit dem Bromid **9a** (X = Br) erhalten, lediglich die Reaktionsgeschwindigkeiten sind deutlich geringer.

Die Umsetzung von **4** mit Methylbordibromid **9b** führt beim Mengenverhältnis **4** : **9b** = 2.5 : 1 zu **10b** als Hauptprodukt (Gl. (2)), während bei äquivalenten Mengen **12b** als Hauptprodukt erhalten wird. Die chromatographische Abtrennung der Nebenprodukte bietet in der Methyl-Reihe beträchtliche Schwierigkeiten und ist ebenso wie die Kristallisation aus Pentan mit Verlusten verbunden.

Die Neutralkörper **10** und **12** sind bei Raumtemperatur kristallin und von schwarz-roter (**10**) bzw. roter Farbe (**12**). Sie lösen sich in unpolaren Medien sehr gut mit tief dunkelroter Farbe und können aus Pentan bei tiefen Temperaturen auskristallisiert werden; nur **12a** löst sich in Pentan oder Hexan auch bei Raumtemperatur wenig und wird am besten aus Diäthyläther oder Pentan/Toluol-Gemisch kristallisiert. Die Neutralkörper besitzen wie Dicyclopentadienylkobalt (**4**) ein Elektron über die Edelgasschale hinaus und sind deshalb paramagnetisch. Ihre massenspektroskopisch bestimmten Ionisierungsenergien sind mit 6.6₃ (**10a**), 6.5₆ (**10b**), 7.2₅ (**12a**) und 7.1₅ eV (**12b**) bemerkenswert niedrig³⁾. Der Vergleich mit dem Wert des Co(C₅H₅)₂ **4** von 6.2₅ eV¹⁴⁾ zeigt, daß das C₅H₅BR-Radikal in seiner Bindung zum Metall ein besserer Elektronen-Akzeptor ist als das C₅H₅-Radikal, oder anders ausgedrückt, daß das C₅H₅-Anion ein stärkerer Donator als die Borinat-Ionen ist.

Die Bis-borinato-kobalt-Komplexe **12** zeigen erst oberhalb 180° Anzeichen langsamer Zersetzung und lassen sich i. Hochvak. gut sublimieren (**12a** ab 90°, **12b** bei Raumtemperatur); in festem Zustand sind sie luftbeständig und auch in Lösung nur mäßig empfindlich. Dagegen sind die Cyclopentadienyl-borinato-kobalt-Komplexe **10** thermisch sehr labil und sehr luftempfindlich; bei ihrer Hochvakuumsublimation (**10a** ab 50°, **10b** bei Raumtemperatur) bleiben stets Zersetzungsprodukte zurück.

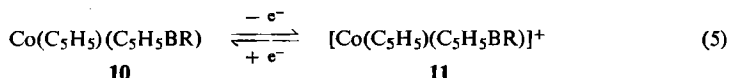
II. Cyclopentadienyl-borinato-kobalt-Salze

Die Elektronenkonfiguration der paramagnetischen Neutralkörper **10** und **12** legt nahe, entsprechende diamagnetische Kationen durch Ein-Elektron-Oxydation darzustellen, so wie **4** unter verschiedensten Bedingungen und selbst mit Wasser, mit Säuren und an Luft in das Kation **5** übergeführt werden kann. Tatsächlich sind hier die

¹⁴⁾ J. Müller und L. D'Or, J. organomet. Chem. **10**, 313 (1967).

Verhältnisse weniger einfach. Oxydationen in basischen Medien oder an Luft führen zur Zerstörung der Neutralkörper. Bei der Auswahl geeigneter Oxydationsmittel ist zu beachten, daß die Reduktionswirkung in der Reihenfolge $4 > 10 > 12$ stark abnimmt, ferner daß keine Oxydationsmittel verwendet werden dürfen, die B–C-Bindungen angreifen.

Die Komplexe des Typs **10** werden am besten durch wäßrige Eisen(III)-Salzlösungen oxydiert und liefern dabei ohne Nebenreaktionen nach Gl. (5) die Kationen **11**. Diese lassen sich umgekehrt mit starken Reduktionsmitteln nach Gl. (5) wieder zu den



Neutralkörpern **10** reduzieren. So werden die Hexafluorophosphate **11** ($Y = \text{PF}_6$) mit **4** in Diäthyläther bei Raumtemperatur praktisch quantitativ in **10** übergeführt. Die Kationen sind in Lösung ziemlich luftbeständig. Sie addieren schnell zahlreiche Nucleophile wie OH^- , NH_3 , primäre und sekundäre Amine, CN^- und H^- . Mit Grignard-Verbindungen und Lithiumorganylen wird überwiegend Reduktion beobachtet, während die nucleophile Addition der Organyle zur Nebenreaktion wird. Mit Chrom(II)-chlorid in einem Äther/Wasser-Zweiphasensystem tritt Reduktion zu **10** ein, die jedoch in geringem Umfang von einer Hydrid-Addition begleitet ist. Die Additionsprodukte sind sehr luftempfindlich und thermisch sehr labil und sind bisher nicht untersucht worden.

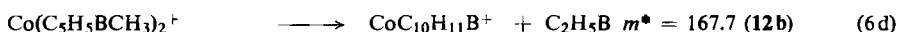
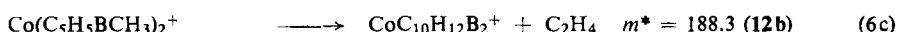
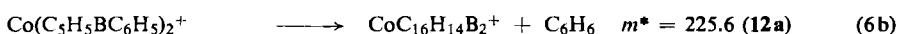
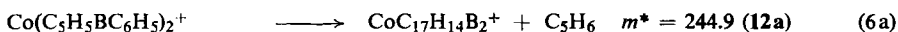
Vorläufige Versuche zur Oxydation der Bis-borinato-kobalt-Komplexe **12** mit wäßrigen Eisen(III)-Salzen haben überraschenderweise ebenfalls Kationen des Typs **11** ergeben. Im Zuge der Oxydation findet demnach eine Ringverengung statt und ein Borinat-Ligand wird in einen Cyclopentadienyl-Liganden zurückverwandelt. Die Untersuchung dieser Ringverengung ist im Gange.

III. Struktur und Spektren

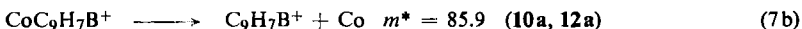
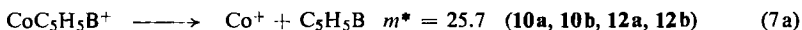
Die Konstitution der Borinato-kobalt-Komplexe war in den frühen Stadien dieser Arbeit zunächst aufgrund der Reaktionsfolge (1) vermutet worden und dann durch die Massenspektren der Neutralkörper und die ^1H -NMR-Spektren der Kationen belegt worden^{2,3}. Es war geschlossen worden, daß die Borinat-Ionen in den Borinato-kobalt-Komplexen als Hexahapto-Liganden an das Metall gebunden sind, d. h. daß Co–B-Bindungen mit vierbindigem Bor vorliegen. Da diese Art spektroskopischer Konstitutionsermittlung auf Analogieschlüssen beruht und daher gerade bei neuartigen Substanzen eine gewisse Unsicherheit zurückbleibt, haben *Huttner* und Mitarbb. die Struktur von **12b** röntgenographisch bestimmt¹⁵. Tatsächlich besitzt **12b** nach der Röntgenstrukturanalyse eine typische zentrosymmetrische Sandwich-Struktur mit nahezu ebenen Hexahapto-Borinato-Liganden; der Co–B-Abstand von $2.283 \pm 0.005 \text{ \AA}$ beweist das Vorliegen einer Co–B-Bindung. Die Metall-Ligand-Bindung in den Borinato-kobalt-Komplexen ist damit ganz ähnlich der geläufigen zentrischen Bindung in π -Cyclopentadienyl- und π -Benzol-Übergangsmetall-Komplexen.

¹⁵) G. Huttner, B. Krieg und W. Gartzke, Chem. Ber. **105**, 3424 (1972), nachstehend.

Die Massenspektren der Neutralkörper **10** und **12** haben jeweils das Molekül-Ion als Basisspitze, und Fragment-Ionen bedeutender Intensität treten überraschenderweise kaum auf. Die sukzessive Abspaltung der Liganden, die für Sandwich-Komplexe der ersten Übergangsmetall-Reihe sonst zumeist charakteristisch ist¹⁶⁾, wird nur in geringem Maß beobachtet. Auch wird die bei Trialkylboranen¹⁷⁾ völlig vorherrschende Spaltung einer der drei B—C-Bindungen durch das Metall mit seinen leicht ionisierbaren d-Elektronen unterdrückt. Als primäre Fragmentierungsprozesse beobachtet man Abspaltungen von Neutralmolekülen wie C₅H₆, C₆H₆, C₂H₄ und C₂H₅B; hierfür sind die wichtigsten Beispiele in Gl. (6a)–(6e) angegeben. Ferner treten häufig und oft mehrfach nacheinander wenig charakteristische Abspaltungen von H₂ und C₂H₂ auf.



In allen Spektren findet sich das Ion CoC₅H₅B⁺, welches in Co⁺ und C₅H₅B fragmentiert (Gl. (7a)). Man darf vermuten, daß in diesem neutralen C₅H₅B-Bruchstück das freie Borabenzol vorliegt. Ganz ähnlich dürfte es sich bei dem vergleichsweise intensiven Ion bei *m/e* = 185 in den Spektren der Phenyl-Reihe um ein Benzoborin-kobalt-Ion CoC₉H₇B⁺ handeln. Diese Deutung wird dadurch gestützt, daß beim weiteren Zerfall dieses Ions die Ladung nicht beim Metall, sondern beim Liganden verbleibt (Gl. (7b)), was bei Liganden mit ausgedehnten π-Elektronensystemen häufig eintritt.



Die ¹H-NMR-Spektren der Kationen **11** (Tab. 1) zeigen drei Arten von Signalen: das scharfe Singulett des Cyclopentadienyl-Liganden, die Resonanzen des Substituenten R und zwei Multipletts der relativen Intensitäten 2 und 3, die vom Borin-Teil der Kationen herrühren. Diese letzten beiden Multipletts können nicht nach der 1. Ordnung analysiert werden. Ihre Erscheinungsbild¹⁸⁾ ist jedoch mit einem ABB'CC'-oder näherungsweise mit einem ABB'XX'-Spektrum vereinbar. Das Multiplett bei

¹⁶⁾ Siehe für Metalldicyclopentadienyle l. c.¹⁴⁾ und L. Friedman, A. P. Irsa und G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3689 (1955); für Dibenzolchrom-Derivate G. E. Herberich und J. Müller, J. organomet. Chem. **16**, 111 (1969); für einige Sandwich-Komplexe mit aromatischen Fünf-, Sechs- und Siebenring-Liganden J. Müller und P. Göser, J. organomet. Chem. **12**, 163 (1968); siehe ferner M. Cais und M. S. Lupin, Advances organomet. Chem. **8**, 211 (1970).

¹⁷⁾ Bei Trialkylboranen wird das Molekül-Ion R₃B⁺ nur mit relativen Intensitäten in der Größenordnung von 1%, bezogen auf das primäre Fragment-Ion R₂B⁺, beobachtet; siehe z. B. R. W. Law und J. L. Margrave, J. chem. Physics **25**, 1086 (1956); D. Henneberg, H. Damen und R. Köster, Liebigs Ann. Chem. **640**, 52 (1961).

¹⁸⁾ Vgl. Tab. 1 und Abbild. in l. c.²⁾.

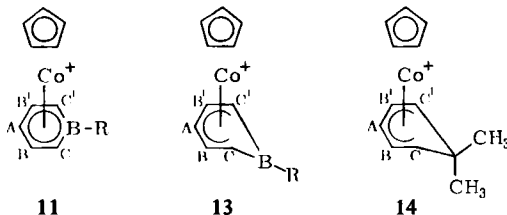
Tab. 1. ^1H -NMR-Spektren von **11a** und **11b** in CD_3COCD_3 (60 MHz, 30°)

	C_5H_5	R	$\text{H}_\text{C}, \text{H}_\text{C}'$	$\text{H}_\text{A}, \text{H}_\text{B}, \text{H}_\text{B}'$	J_BC (Hz)
11a	4.16 s (5 H) ^{a)}	2.0 m (2 H) 2.6 m (3 H)	3.83 d (2 H) ^{b)}	3.1 m (3 H)	9.0
11b	3.93 s (5 H)	9.10 s (3 H)	4.27 d (2 H)	3.1 m (3 H)	9.0
14 ^{c)}	4.22 s (5 H)	—	5.95 d (2 H)	2.75 t (1 H) 4.60 t (2 H)	6.5

^{a)} τ -Werte, gemessen gegen internes TMS, mit Multiplizität und relativer Intensität.

^{b)} Eine weitere Aufspaltung von etwa 2 Hz wird ebenfalls beobachtet.

^{c)} Vergleichsspektrum von **14** in CD_3COCD_3 , l. c.¹⁰⁾.



höherem Feld mit der realtiven Intensität 2 zeigt eine markante Dublett-Aufspaltung von 9.0 Hz. Nach relativer Intensität und Aufspaltungsmuster handelt es sich hier um das Signal der terminalen Protonen C und C', deren einzige vicinale Kopplung $J_\text{BC} = 9.0$ Hz in guter Näherung dem Spektrum unmittelbar entnommen werden kann. Weiter entspricht dann das Multiplett bei tieferem Feld mit der relativen Intensität 3 den Protonen A, B und B', die unter sich nahezu isochron sein müssen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum²⁾ von **11a** erscheint ein Singulett bei $\delta = -23.3$ ppm, gemessen bei Raumtemperatur in Aceton- d_6 gegen externes $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, während für den freien Liganden **3** im Lithium(1-phenylborinat) $\delta = -27.5^{19)}$ gefunden wurde.

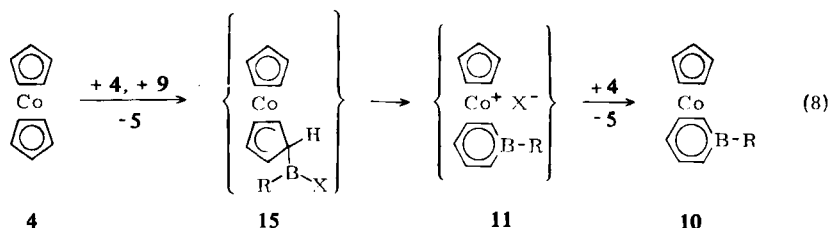
Aus den NMR-spektroskopischen Daten läßt sich schließen, daß der Borinat-Ring auch in den Kationen **11** als Hexahapto-Ligand fungiert, und nicht etwa wie in **13** als nichtebener Pentahapto-Ligand gebunden ist. Im Fall der Pentahapto-Struktur **13** hätte man mit den Spektren von Cyclohexadienyl-Metall-Komplexen — z. B. von **14** — zu vergleichen, wo chemische Verschiebungen zwischen den Dienyl-Protonen von 3.0—3.5 ppm die Regel sind. Dabei müßte noch die durch das sp^2 -hybridisierte B-Atom verursachte magnetische Anisotropie berücksichtigt werden, die das Signal der Protonen C und C' von **13** im Vergleich zu **14** nach tieferem Feld verschieben würde. Die chemische Verschiebung zwischen B, B' und A (bei **14** 1.85 ppm) bliebe jedoch in **13** erhalten, so daß die Pentahapto-Struktur **13** aufgrund der experimentell beobachteten Fast-Isochronie dieser Protonen auszuschließen ist. Dagegen muß das Spektrum im Fall der Hexahapto-Struktur ähnlich sein wie bei einem durch einen Substituenten stark gestörten Benzol-Metall-Komplex und chemische Verschiebungen zwischen den einzelnen Ringprotonen in der Größenordnung von 1 ppm aufweisen, wie tatsächlich beobachtet. Die gleiche Entscheidung zugunsten der Hexahapto-Struktur muß auch aufgrund der ^{11}B -Resonanz von **11a** getroffen werden. In **13** würde nämlich das leere p_z -Orbital des sp^2 -hybridisierten B-Atoms durch Wechselwirkung mit dem benach-

¹⁹⁾ $\delta = +59$ ppm, gemessen in Tetrahydrofuran- d_8 gegen externes $\text{B}(\text{CH}_3)_3$; l. c.⁵⁾.

barten π -Elektronensystem nur in geringem Maß gefüllt, so daß sich eine ^{11}B -Resonanz bei $\delta = -50$ bis -60 ppm ergäbe²⁰⁾. Die wesentlich höhere Abschirmung des Bors in **3** ist als Beweis für starke π -Rückbindung zum Bor zu werten^{5,21)}. Die weiter erhöhte ^{11}B -Verschiebung von **11a** kann durch die Annahme einer Co—B-Bindung erklärt werden, durch die das p_z -Orbital des Bors wirkungsvoller als durch π -Rückbindung allein aufgefüllt wird; die resultierende zusätzliche Abschirmung des Bors bleibt allerdings gering, weil starke induktive Effekte, die positive Ladung von **11a** und die negative Ladung von **3**, entgegengerichtet sind.

IV. Der Reaktionsablauf

Die Reaktionsfolge (1) für die Umsetzung von Dicyclopentadienylkobalt (**4**) mit organischen geminalen Dihalogeniden, die uns zur Synthese der Borinato-kobalt-Komplexe geführt hat, verläuft in zwei getrennten Schritten (1a) und (1b) mit jeweils praktisch quantitativen Ausbeuten. Obgleich die analoge Umsetzung von **4** mit Organobordihalogeniden **9** wesentlich komplexer ist und einen scheinbar völlig andersartigen Verlauf nimmt, kann das Ergebnis der Reaktion durch eine Erweiterung



von Schema (1) gut gedeutet werden. Im Schema (8) wird zunächst analog zum Redox-Schritt (1a) das Primärprodukt **15** gebildet. Wir nehmen nun an, daß dieses 5-*exo*-Boryl-Derivat **15** des Cyclopentadienyl-cyclopentadien-kobalts im Gegensatz zu den 5-*exo*-Halogenmethyl-Derivaten **7** unter den Bedingungen seiner Bildung sofort analog (1b) Ringerweiterung und Heterolyse zum Salz **11** erleidet. Diese Annahme ist sinnvoll, weil die die Ringerweiterung verursachende Elektrophilie des 5-*exo*-Substituenten⁹⁾ bei der Boryl-Gruppe von **15** weitaus stärker sein muß als bei der Halogenmethyl-Gruppe von **7**. Damit sind der Redox-Schritt und der Ringerweiterungsschritt im Schema (8) nicht mehr getrennte Umsetzungen: Das Kation **11** entsteht in Gegenwart von noch unverbrauchtem **4** und wird durch **4** schnell zum Neutralkörper **10** reduziert, wie in Gl. (5) unabhängig verifiziert. Insgesamt ergibt sich so Reaktion (2) für die erste Einschlebung einer Organoborylen-Gruppierung. Das Zwischenprodukt **15** tritt dabei präparativ nicht in Erscheinung und muß deshalb kurzlebig sein. Für die zweite, sehr viel langsamere Einschlebung einer Organoborylen-Gruppierung läßt sich im übrigen ein analoges Reaktionsschema aufstellen; sofern **4** anwesend ist, muß dabei die Redox-Beziehung (5) beachtet werden.

²⁰⁾ Vgl. die Daten in C. D. Good und D. M. Ritter, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1162 (1962), z. B. $\delta = -55.2$ ppm für $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

²¹⁾ Vgl. die Daten in J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 2, S. 971–976, Pergamon Press, Oxford 1966.

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für seine Anteilnahme an dieser Arbeit und für die Überlassung von Institutsmitteln. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst AG* sind wir für großzügige Förderung unserer Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir Herrn Prof. Dr. H. Nöth und seinen Mitarbeitern, Universität München, für Diskussionen und freundliche Hilfe, sowie Herrn Dr. J. Müller, Technische Universität München, für die Aufnahme der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche werden unter strengstem Luftausschluß mit Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. Die Massenspektren wurden mit einem einfachfokussierenden Atlas-CH 4-Massenspektrometer bei einer nominalen Elektronenenergie von 50 eV aufgenommen.

1. *Cyclopentadienyl(1-phenylborinato)kobalt (10a)*: Zu 2.40 g (12.7 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (**4**) in 80 ccm Toluol tropft man unter Kühlung mit einem Aceton/Trockeneis-Bad und unter lebhaftem Rühren innerhalb von 15 Min. 1.26 g (5.08 mMol) Phenylbordibromid^{22,23} in 10 ccm Toluol zu. Man läßt die Temperatur des Kühlbads unter Rühren auf Raumtemperatur steigen. Dann filtriert man die abgeschiedenen Salze über eine G4-Fritte ab, fängt dabei das rotbraune Filtrat in einem eisgekühlten Kolben auf und zieht das Lösungsmittel zuerst i. Ölpumpenvak., dann i. Hochvak. vorsichtig ab. Den roten, öligen Rückstand löst man in möglichst wenig Pentan (etwa 30 ccm); aus dem dabei verbleibenden Rückstand extrahiert man mit Äther rotes **12a**.

a) Die Pentanlösung wird in einer wassergekühlten Säule (Länge 80 cm, lichte Weite 2 cm) an Al_2O_3 (neutral, luftfrei, mit 4% Wasser deaktiviert) mit Pentan chromatographiert:

Zone 1: schwache, grauviolette Zone von **4**, wandert sehr rasch;

Zone 2: kaum erkennbare, violettrote Zone eines Nebenprodukts;

Zone 3: rotbraune Hauptzone von **10a**;

Zone 4: kaum erkennbare, violettrote Zone eines Nebenprodukts;

Zone 5: sehr schwache, gelbliche Zone von **12a**, die wie Zone 4 nur sehr langsam wandert und von dieser nicht völlig getrennt wird.

Das Eluat der Zone 3 wird in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen und dann am Vakuum bei 0° konzentriert, bis am Rand rote, ölige Streifen auftreten. Bei vorsichtigem, schrittweisem Abkühlen auf -78° kristallisiert **10a** in schwarzen Nadeln aus. Ausb. 895 mg (80%, bezogen auf Gl. (2)). Schmp. $70-71^\circ$.

$\text{CoC}_{16}\text{H}_{15}\text{B}$ (277.0) Ber. C 69.37 H 5.46 Co 21.27

Gef. C 69.55 H 5.49 Co 20.99 Mol.-Gew. 277 (massenspektroskop.)

Massenspektrum: m/e 277 (100%; M^+), 275 (4%; $-\text{H}_2$), 209 (6%; $-\text{C}_5\text{H}_6$, $-\text{H}_2$), 200 (3%; $\text{CoC}_{10}\text{H}_{10}\text{B}^+$), 189 (3%; $\text{CoC}_{10}\text{H}_{10}^+$), 185 (8%; $\text{CoC}_9\text{H}_7\text{B}^+$), 153 (3%; $\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5^+$), 151 (4%; $\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5^+ - \text{H}_2$), 150 (3%; $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{B}^+(?)$), 138.5 (3%; M^{2+}), 127 (3%; $\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5^+ - \text{C}_2\text{H}_2$), 126 (3%; $\text{C}_9\text{H}_7\text{B}^+$), 124 (7%; CoC_5H_5^+), 59 (9%; Co^+); Banden metastabiler Ionen²⁵: m^* 273.1 ($277 \rightarrow 275 + \text{H}_2$), 207.0 ($211 \rightarrow 209 + \text{H}_2$), 105.5 ($153 \rightarrow 127 + \text{C}_2\text{H}_2$), 85.9 ($185 \rightarrow 126 + \text{Co}$), 25.7 ($135 \rightarrow 59 + \text{C}_5\text{H}_5\text{B}$).

²² $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ wird am reinsten aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$ und BBr_3 erhalten²³). Bei der Darstellung aus $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ und BBr_3 ²⁴) ist die vollständige Abtrennung des SnBr_4 schwierig; etwa anwesendes SnBr_4 oxydiert **4** und mindert daher die Ausbeute an **10a**.

²³ W. Gerrard, M. Howarth, E. F. Mooney und D. E. Pratt, J. chem. Soc. [London] **1963**, 1582.

²⁴ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. organomet. Chem. **11**, 399 (1968).

²⁵ Nur ausgewählte Beispiele werden angeführt.

b) Der rote Ätherextrakt wird mit dem Eluat der Zone 5 vereinigt und am Wasserstrahlvakuum eingengt, bis rote, glitzernde Blättchen ausfallen. Durch vorsichtiges Kühlen auf -78° wird die Kristallisation vervollständigt. Ausb. 81 mg (9%, bezogen auf Gl. (3)) an **12a**. Schmp. $190-191^{\circ}$.

2. *Bis(1-phenylborinato)kobalt (12a)*: Man tropft zu 8.06 g (42.6 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (**4**) in 350 ccm Pentan bei 0° unter Rühren innerhalb einer Stde. 17.0 g (107 mMol) Phenylborondichlorid²³⁾ in 40 ccm Pentan und rührt dann noch 15 Std. bei Raumtemperatur. Man zieht das Pentan i. Vak. ab und destilliert das nicht verbrauchte $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ i. Hochvak. in eine Kühlfalle. Der rotbraune Rückstand wird unter Eiskühlung mit Eis hydrolysiert, mit je 100 ccm Äther und Wasser versetzt und noch eine halbe Stde. gerührt. Das ungelöste dunkelrote Material wird mit einer G3-Fritte abgetrennt, zweimal mit 5 ccm Wasser und zweimal mit 5 ccm Äther nachgewaschen und trockengesaugt.

a) Die ätherische Phase des Filtrats wird im Scheidetrichter von der Wasserphase getrennt, zur Abtrennung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ der Reihe nach je zweimal mit verd. Natronlauge, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und schließlich mit feinst gepulvertem CaCl_2 getrocknet. Man filtriert durch eine G4-Fritte, wäscht mit Äther nach und kristallisiert **12a** wie unter 1b) aus. Wird die Mutterlauge zur Trockne gebracht und der Rückstand wie unter 1a) chromatographiert, so beobachtet man die Zonen 4 und 5.

b) Den Filterkuchen löst man mit möglichst wenig Toluol, filtriert durch die G3-Fritte und fügt zum toluolischen Filtrat Pentan bis zur beginnenden Kristallbildung, schrittweises Kühlen auf -78° vervollständigt die Abscheidung von **12a**.

Insgesamt erhält man 1.634 g (10.5%, bezogen auf **4**; 95% bei einem Umwandungsverhältnis **12a**: **4** = 1 : 9) rotes **12a**. Schmp. $190-191^{\circ}$.

$\text{CoC}_{22}\text{H}_{20}\text{B}_2$ (365.0) Ber. C 72.40 H 5.52 Co 16.15

Gef. C 72.50 H 5.57 Co 16.18 Mol.-Gew. 365 (massenspektroskop.)

Massenspektrum: m/e 365 (100%; M^+), 363 (12%; $-\text{H}_2$), 299 (3%; $-\text{C}_5\text{H}_6$), 295 (4%; ?), 287 (6%; $-\text{C}_6\text{H}_6$), 221 (3%; $-\text{C}_5\text{H}_6$, $-\text{C}_6\text{H}_6$), 185 (5%; $\text{CoC}_9\text{H}_7\text{B}^+$), 182.5 (5%; M^{2+}), 153 (12%; $\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5^+$), 151 (7%; $\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5^+ - \text{H}_2$), 127 (6%; $\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5^+ - \text{C}_2\text{H}_2$), 126 (4%; $\text{C}_9\text{H}_7\text{B}^+$), 124 (4%; CoC_5H_5^+), 59 (4%; Co^+); Banden metastabiler Ionen²⁵⁾: m^* 244.9 ($365 \rightarrow 299 + \text{C}_5\text{H}_6$), 225.6 ($365 \rightarrow 287 + \text{C}_6\text{H}_6$), 163.4 ($299 \rightarrow 221 + \text{C}_6\text{H}_6$), 105.5 ($153 \rightarrow 127 + \text{C}_2\text{H}_2$), 85.9 ($185 \rightarrow 126 + \text{Co}$), 80.4 ($127 \rightarrow 101 + \text{C}_2\text{H}_2$), 25.7 ($135 \rightarrow 59 + \text{C}_5\text{H}_5\text{B}$).

3. *Cyclopentadienyl(1-methylborinato)kobalt (10b)*: 2.52 g (13.3 mMol) $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (**4**) in 85 ccm Toluol werden wie in Vorschrift 1. mit 0.98 g (5.32 mMol) Methylbordinbromid in 10 ccm Toluol umgesetzt. Das Rohprodukt wird in möglichst wenig Pentan aufgenommen und wie unter 1. chromatographiert:

Zone 1: kaum erkennbare Spur von **4**, rasch wandernd;

Zone 2: schwache, rötlich-violette Zone eines Nebenprodukts;

Zone 3: rote Hauptzone von **10b**, nicht sauber getrennt von den Zonen 2 und 4;

Zone 4: schwache, rötlich-violette Zone, vermutlich **12b**.

Man fängt das Eluat der Zone 3 auf, wobei ein jeweils großzügig bemessener Vorlauf und Nachlauf verworfen wird, konzentriert und kristallisiert durch schrittweises Abkühlen auf -78° schwarzrotes **10a** aus. Ausb.²⁶⁾ 0.65 g (68%, bezogen auf Gl. (2)). Schmp. 28° .

$\text{CoC}_{11}\text{H}_{13}\text{B}$ (215.0) Ber. C 61.46 H 6.10 Co 27.41

Gef. C 61.29 H 6.06 Co 26.98 Mol.-Gew. 215 (massenspektroskop.)

Massenspektrum: m/e 215 (100%; M^+), 213 (5%; $-\text{H}_2$), 211 (8%; $-\text{2H}_2$), 209 (4%; $-\text{3H}_2$), 189 (7%; $\text{CoC}_{10}\text{H}_{10}^+$ oder $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2$), 187 (24%; $-\text{C}_2\text{H}_4$), 185 (9%; $-\text{C}_2\text{H}_4$,

– H₂), 149 (4%; CoC₆H₇B⁺), 135 (8%; CoC₅H₅B⁺), 124 (15%; CoC₅H₅⁺), 123 (10%; CoC₆H₇B⁺ – C₂H₂), 109 (5%; CoC₅H₅B⁺ – C₂H₂), 98 (5%; CoC₃H₃⁺), 97 (4%; CoC₆H₇B⁺ – 2C₂H₂), 85 (4%; CoC₇H₇⁺), 59 (21%; Co⁺); Banden metastabiler Ionen²⁵: *m*^{*} 162.7 (215 → 187 + C₂H₄), 101.5 (149 → 123 + C₂H₂), 76.5 (123 → 97 + C₂H₂), 25.7 (135 → 59 + C₅H₅B).

4. *Bis(1-methylborinato)kobalt (12b)*: Zu 2.12 g (11.2 mMol) Co(C₅H₅)₂ in 80 ccm Toluol tropft man unter Kühlung mit einem Aceton/Trockeneis-Bad und unter lebhaftem Rühren innerhalb von 15 Min. 2.08 g (11.2 mMol) Methylbordibromid²⁴ in 10 ccm Toluol und arbeitet weiter wie in Vorschrift 2. Nach der Hydrolyse ist **12b** (im Gegensatz zu **12a** in Vorschrift 2.) vollständig in der organischen Phase gelöst. Man trocknet mit CaCl₂, zieht das Lösungsmittel am Vakuum, zuletzt am Ölpumpenvakuum bei 20° Badtemperatur ab und chromatographiert das Rohprodukt wie unter 1.:

Zone 1: schwache, rötliche Zone eines Nebenprodukts;

Zone 2: schwache, rötliche Zone, vermutlich **10b**;

Zone 3: rote Hauptzone von **12b**, nicht sauber von den Zonen 1 und 2 getrennt.

Man fängt das Eluat von Zone 3 unter Verwerfen eines Vorlaufs auf, konzentriert und erhält durch schrittweises Abkühlen auf –78° schwarzrote, derbe Kristalle von **12b**. Ausb.²⁶ 0.19 g (7.0%, bezogen auf **4**; 63% bei einem Umwandungsverhältnis **12b**:**4** = 1:9). Schmp. 98°.

CoC₁₂H₁₆B₂ (240.8) Ber. C 59.85 H 6.69 Co 24.47

Gef. C 59.85 H 6.72 Co 24.84 Mol.-Gew. 241 (massenspektroskop.)

Massenspektrum: *m/e* 241 (100%; M⁺), 239 (8%; – H₂), 237 (8%; – 2H₂), 223 (7%; – H₂, – CH₄), 215 (14%; – C₂H₂ und CoC₁₁H₁₃B⁺ (Verunreinigung?)), 213 (11%; – C₂H₄), 211 (8%; – C₂H₄, – H₂), 201 (13%; – C₂H₅B), 173 (5%; CoC₈H₇B⁺), 135 (10%; CoC₅H₅B⁺), 124 (9%; CoC₅H₅⁺), 123 (9%; CoC₆H₇B⁺ – C₂H₂), 109 (7%; CoC₅H₅B⁺ – C₂H₂), 91 (7%; C₅H₅BCH₃), 59 (10%; Co⁺); Banden metastabiler Ionen²⁵: *m*^{*} 237.1 (241 → 239 + H₂), 209.1 (213 → 211 + H₂), 188.3 (241 → 213 + C₂H₄), 167.7 (241 → 201 + C₂H₅B), 101.5 (149 → 123 + C₂H₂), 25.7 (135 → 59 + C₅H₅B).

5. *Cyclopentadienyl(1-phenylborinato)kobalt-hexafluorophosphat (11a (Y = PF₆))*: 322 mg (1.16 mMol) **10a** in 30 ccm Äther werden mit 10 ccm Wasser unterschichtet und unter lebhaftem Rühren mit kleinen Portionen von festem FeCl₃·6H₂O versetzt, bis die Ätherphase farblos geworden ist. Die weitere Aufarbeitung kann an Luft durchgeführt werden. Man fällt mit gesättigter NH₄PF₆-Lösung, filtriert ab und wäscht zweimal mit wenig Wasser. Die orangerote Fällung wird durch Lösen in Aceton und Fällern mit Äther umkristallisiert, abfiltriert und zuletzt 10 Min. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 470 mg (96%) **11a** (Y = PF₆) Schmp. 139° (Zers.).

CoC₁₆H₁₅B₁PF₆ (422.0) Ber. C 45.54 H 3.58 Co 13.96 Gef. C 45.73 H 3.78 Co 14.02

6. *Cyclopentadienyl(1-methylborinato)kobalt-hexafluorophosphat (11b (Y = PF₆))*: 86 mg (0.40 mMol) **10b** ergeben nach Vorschrift 5. 133 mg (92%) orangerotes **11b** (Y = PF₆). Schmp. 180° (Zers.).

CoC₁₁H₁₃B₁PF₆ (359.9) Ber. C 36.71 H 3.64 Co 16.37 Gef. C 36.61 H 3.58 Co 16.38

²⁶) Die Ausbeuten der Vorschriften 3. und 4. sind nicht optimiert.