

Borchelate und Bormetallchelate, VI¹

Die Reaktion von Borverbindungen mit Dioximatonicke- chelaten

Walter Fedder^a, Fritz Umland^{a,*} und Eberhard Hohaus^b

^a Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Münster,
D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

^b Fachbereich 8 (Analytische Chemie), Universität-Gesamthochschule Siegen,
D-5900 Siegen 21, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 10. November 1979. Angenommen 26. November 1979)

Boron Chelates and Boron Metal Chelates, VI¹. Reaction of Boron Compounds with Dioximatonicke Chelates

Substitution of only one bridged hydrogen atom of bis(1,2-cycloheptanedionedioximato)nickel(II) by the diphenylboron group is easily accomplished with formation of **1**. Both hydroxy groups of bis(dihydroxyboron-diaminoglyoximato)nickel(II) chelate² can be esterified by phenol or methanol (chelates **2a** and **b**). The bis(diphenylboron) chelate **3a** results from the reaction of bis(dihydroxyborondiaminoglyoximato)nickel(II) with diphenylboric anhydride. In the same way the corresponding chelates **3b—f** are obtainable from the boron-free nickel chelates. The i.r. and u.v. spectra as well as the diamagnetic character of the compounds described are in agreement with planar structures.

(Keywords: Boron nickel chelates; Diamagnetism; Dioximatonicke chelates; Spectroscopy, i.r., u.v.)

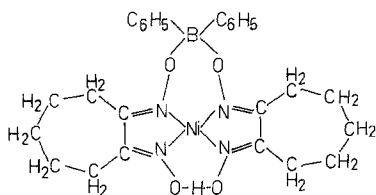
Einführung

Bisher wurde über verschiedene Klassen von Borchelaten^{1,3} berichtet, die in der Regel keine Metallatome enthalten. Bormetallchelate vom Dioximat-Typ konnten aber bereits 1962 fast gleichzeitig von Schrauzer⁴, sowie von Umland et al.⁵ dargestellt werden. Diese Arbeiten beschränkten sich jedoch auf die Untersuchung der Reaktion von Metall(II)dimethylglyoximaten mit Organoborverbindungen und Bortrifluorid. Es waren stets beide Brücken-Wasserstoffatome durch die borhaltigen Gruppen substituiert worden. Deshalb war die Möglich-

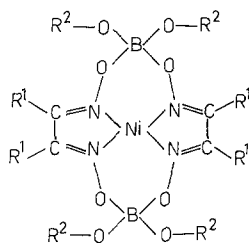
keit des Ersatzes nur eines Wasserstoffatoms durch eine BR_2 -Gruppe zu prüfen. Da in die Metallchelate vom Dioximattyp nur BR_2 -Gruppen mit $B-C$ ($R = \text{Alkyl, Phenyl}$) und $B-F$ -Bindungen ($R = F$) eingeführt worden sind, wurden auch Umsetzungen mit Borsäuren und -estern durchgeführt. Metallchelate verschiedener 1,2-Dioxime waren nicht umgesetzt worden [Ausnahme: Bis(diphenylglyoximato)nickel(II) mit Bortrifluorid⁴]. In diesem Zusammenhang erschien die Frage interessant, ob Nickelchelate cyclischer Dioxime, wie 1,2-Cyclohexan- und 1,2-Cycloheptandiondioxim, ebenfalls den Ringschluß über borhaltige Gruppen gestatten.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von Bis(1,2-cycloheptandiondioximato)nickel(II) mit dem Diphenylborchelate des 2-Aminoethanols (Flavognost) wurde ein unsymmetrisches borhaltiges Chelat erhalten, das der Formel **1** entspricht (Bor—Nickel-Verhältnis 1:1).



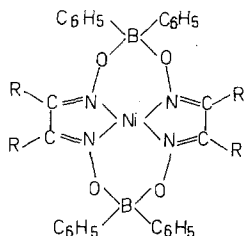
1



2 a: $R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$

b: $R^1 = \text{NH}_2$, $R^2 = \text{CH}_3$, enthält $2\text{CH}_3\text{OH}$

c: $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$



3 a: $R = \text{NH}_2$, enthält $3\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2$

b: $R = \text{H}$

c: $R = \text{C}_6\text{H}_5$

d: $R = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$

e: $R_2 = (\text{CH}_2)_4$

f: $R_2 = (\text{CH}_2)_5$

Da Molmassebestimmungen nach der Dampfdruckosmometer-Methode und im Massenspektrometer in der Regel nicht möglich waren, dienten andere Methoden zur Stützung der Konstitutionen: Hydrolyse von **1** liefert borfreies Nickelchelate zurück. Die zweite Wasserstoffbrücke

kann mit weiterem Flavognost zum Bis(diphenylbor)-Chelat **3f** umgesetzt werden (siehe Experimenteller Teil). Magnetische Messungen ergaben diamagnetischen Charakter (planare Struktur). Ein Vergleich der *Guinier*-Aufnahmen von **1**, **3f** und der B-freien Verbindung ergab, daß ein Gemisch aus letzterer und **3f** nicht vorliegt. Das konnte auch aus Spektren im IR-, UV- und sichtbaren Bereich geschlossen werden.

Chelate, in denen beide Brückenwasserstoffe durch BR_2 -Gruppen substituiert sind (Bor/Metall 2:1), wurden mit $R = \text{Alkyl, Aryl und Fluor}$ bereits dargestellt⁴⁻⁷. Mit $R = \text{OH}$ war nur eine Verbindung dieses Typs, das Bis(dihydroxybor-diaminoglyoximato)nickel(II)², bekannt, während Chelate des Typs **2** mit $R = OR^2$ ($R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$) nicht dargestellt worden waren. Es verwundert zunächst, daß von allen untersuchten Nickeldioximaten mit Borsäure nur eines zum Bis(dihydroxybor)-Chelat umzusetzen war. Bis(dihydroxybor-diaminoglyoximato)nickel(II) liegt als Tetrahydrat vor und wird durch zahlreiche Wasserstoffbrücken unter Einschluß der NH_2 -Gruppen stabilisiert².

Im Zusammenhang mit der Darstellung von **2a**, **2b** und **3a** wurde das chemische Verhalten des Bis(dihydroxybor)-Chelates näher untersucht: Es ist reversibel hydratisierbar; ein bei 110 °C entwässertes Produkt nahm nach einem Tag in Wasser von 23 °C wieder vier Mol H_2O auf. Es bildet mit *n*-Butylamin oder Pyridin keine 1:2-Addukte, wie sie gelegentlich bei ähnlichen Chelaten erhalten wurden^{4,6}. Die NH_2 -Gruppen von **2a** sind reaktionsträge (keine Umsetzung mit Benzylamin in Toluol, mit *o*-Phenylendiamin in Methanol wird borfreies Nickelchelat isoliert). Verhalten der $B(OH)_2$ -Gruppen: Siedendes Wasser spaltet in die Ausgangsverbindungen. Der Nachweis der OH-Gruppen am Bor erfolgte durch Veresterung des Bis(dihydroxybor)-Chelates mit Phenol zu **2a** (siehe Exp.). Die Identität des Veresterungsproduktes aus der Phenol-Schmelze (**2a**) mit dem Produkt aus Nickelchelate und geschmolzenem Borsäuretriphenylester (siehe Exp.) folgte aus dem Vergleich der IR-Spektren. In methanolischer Lösung setzt sich **2a** zu **2b** um (siehe Exp.), umgekehrt läßt sich **2b** in einer Phenol-Schmelze zu **2a** umestern. **2b** enthält zwei Moleküle „Kristall“-Methanol (Nachweis durch isothermen Abbau). **2b** wird bei Siedehitze relativ rasch zum Nickelchelate hydrolysiert.

Mit Diphenylborsäureanhydrid in Dimethylformamid (*DMF*) erhält man aus Bis(dihydroxybor-diaminoglyoximato)nickel(II) das Chelat **3a** (siehe Exp.). Möglicherweise ist die größere „Stabilität“ des Bis(diphenylbor)- gegenüber dem Bis(dihydroxybor)-Chelat auf den „elektronenziehenden“ Einfluß der Phenylreste zurückzuführen, was zur Ausbildung festerer B—O-Bindungen führen könnte.

Die Darstellung weiterer Diphenylborkomplexe ist auch aus den Nickelchelaten von Glyoxim (**3b**), Diphenylglyoxim (**3c**), Di(2-furyl)-

glyoxim (**3d**), 1,2-Cyclohexandiondioxim (**3e**) und 1,2-Cycloheptandiondioxim (**3f**) möglich (Beispiel: **3d**) und ist nicht auf Nickelchelate beschränkt. Bis(diphenylbor)-Komplexe, die sich von Dimethylglyoxim ableiten, wurden auch mit Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} und Pb^{2+} erhalten⁵⁻⁷.

IR-Spektren

Die OH-Valenzschwingung der als Chelatbildner eingesetzten Dioxime liegt im Gebiet $3\,100\text{--}3\,400\text{ cm}^{-1}$. Das Bis(1,2-cycloheptandiondioximato)nickel(II) zeigt im Bereich von $1\,700$ bis $1\,775\text{ cm}^{-1}$ zwei schwache IR-Banden. Beim Übergang über **1** zu **3f** verschwindet die $1\,700\text{ cm}^{-1}$ Bande, so daß diese offenbar der OH-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Da das Dioxim bei $3\,250\text{ cm}^{-1}$ absorbiert, ergibt sich eine Frequenzerniedrigung von $1\,540\text{ cm}^{-1}$. Daraus folgt nach *Pimentel* und *Sederholm*⁸ ein O—O-Abstand von 249 pm unter der Voraussetzung, daß das Nickelchelate eine lineare Wasserstoffbrücke besitzt. Bezieht man sich bei der Abschätzung des O—O-Abstandes der Nickelchelate auf $\nu_{\text{OH}} = 3\,700\text{ cm}^{-1}$, so wird stets ein Wert um 240 pm erhalten, der auf eine starke Wasserstoffbrücke hindeutet. Die Substituenten beeinflussen also den O—O-Abstand nur wenig. **1** zeigt Banden oberhalb und bei $3\,000$, bei $1\,505$, 740 und 730 cm^{-1} , die auf eine $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe hinweisen. Bei **3f** liegen die letzten beiden Absorptionen bei gleicher Frequenz; sie dürften auf eine Aufspaltung der C—H-Nickschwingungen der Aromaten zurückgeführt werden, die auftreten, wenn mehr als ein Phenylrest am Bor gebunden ist⁹.

Bis(diaminoglyoximato)nickel(II) hat seine OH-Valenzschwingungsbande bei $1\,770\text{ cm}^{-1}$ (schwach, breit), die deuterierte Verbindung absorbiert bei $1\,325\text{ cm}^{-1}$ ². Die im Bis(dihydroxybor)-Chelat bei $1\,620\text{ cm}^{-1}$, im deuterierten Produkt bei $1\,150\text{ cm}^{-1}$ zu beobachtende Bande dürfte von der H—O—H-Deformationsschwingung herrühren. Das Bis(diphenoxybor)-Chelat **2a** hat in seinem Spektrum im Gegensatz zum Bis(dihydroxybor)-Chelat und **2b** eine mittelstarke Bande bei $1\,345\text{ cm}^{-1}$, die möglicherweise auf einen gewissen Doppelbindungscharakter der B—O-Bindung, verursacht durch die Phenylreste, zurückzuführen ist. **2b** absorbiert im Gegensatz zum Bis(dihydroxybor)-Chelat bei $1\,025\text{ cm}^{-1}$; diese Bande dürfte vom Methanol herrühren.

Die Bis(diphenylbor)-Chelate **3a—f** haben Banden bei etwa $1\,430$ und $1\,260\text{ cm}^{-1}$, wie sie für Arylbor-Verbindungen gefunden wurden¹⁰ und die bei **1** beobachteten Doppelbande oberhalb 700 cm^{-1} (in der Regel um 710 und 730 cm^{-1}).

UV-Spektren

Der Vergleich der Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich von **3f** und seinem borfreien Nickelchelate soll klären,

wie der Einbau der Diphenylborgruppen in den Chelatbildner dessen Ligandenfeldstärke beeinflusst. In Tab. 1 sind nur die für die folgenden Betrachtungen interessierenden Absorptionsbanden von Bis(1,2-cycloheptandiondioximato)nickel(II) und **3f** aufgeführt.

Tabelle 1. *Elektronenspektroskopische Daten von Bis(1,2-cycloheptandiondioximato)nickel(II) und seinem Bis(diphenylbor)-Chelat 3f*

(Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan, $d = 5$ cm)

Bis(1,2-cycloheptandiondioximato)- nickel(II), $c = 2,71 \cdot 10^{-4}$ mol/dm ⁻³		Chelat 3f $c = 4,36 \cdot 10^{-5}$ mol/dm ⁻³
$\lambda_{\max}/\text{nm}$ (ϵ)	331 (2 705)	385 (4 669)
$\lambda_{\max}/\text{nm}$ (ϵ)	376 (1 886)	458 (767)
$\lambda_{\max}/\text{nm}$ (ϵ)	425 ^a (519)	520 (234)

^a Schulter.

Bei **3f** läßt sich die Energie spinerlaubter Übergänge mit Hilfe von Wellenzahlen und *Racah*-Parametern durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$19\,231 = \Delta_1 - C'; \quad 21\,834 = \Delta_1 + \Delta_2 - 4B' - C';$$

$$25\,974 = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 - 3B' - C'$$

(Δ_1 , Δ_2 und Δ_3 = Energiedifferenzen $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{xy}$,

$d_{xy} \leftrightarrow d_{z^2}$ und $d_{z^2} \leftrightarrow d_{xz}$ d_{yz}).

Ausgehend von den von *Tanabe* und *Sugano*¹¹ für das freie Nickel-Ion angegebenen *B*- und *C*-Werten und unter der Annahme, daß auch in quadratischen Nickelkomplexen $B'/B \approx C'/C \approx 0,7$ ($C \approx 4B$) gilt, erhält man mit $B' = 721$ cm⁻¹ und $C' = 3\,395$ cm⁻¹ für $\Delta_1 = 22\,626$ cm⁻¹ (64,7 kcal/mol), $\Delta_2 = 5\,487$ cm⁻¹ (15,7 kcal/mol) und $\Delta_3 = 3\,419$ cm⁻¹ (9,8 kcal/mol). Ordnet man die bei der borfreien Verbindung beobachteten Banden den gleichen Übergängen zu wie in **3f**, so erhält man für $\Delta_1 = 77,0$ kcal/mol, für $\Delta_2 = 17,0$ kcal/mol und für $\Delta_3 = 8,3$ kcal/mol. Die Aufspaltungsenergie $\Delta_{\text{quadrat.}} = \Delta_1$ ist beim borhaltigen Chelat geringer als bei der borfreien Verbindung. Das deutet darauf hin, daß der borhaltige Chelatbildner gegenüber dem borfreien ein schwächerer Ligand mit verbesserten Donatoreigenschaften ist.

Massenspektren

Infolge geringer Verdampfung und thermischer Zersetzung weisen die Massenspektren nur bei wenigen der untersuchten Chelate solche

Ionensignale auf, die die vorgeschlagenen Konstitutionen unterstützen. Im Gegensatz zu anderen Diphenylborchelaten, bei denen in der Regel das Molekül-Ionen-Signal mit geringer Intensität vorhanden und das Signal für das Fragment-Ion $M^+ - C_6H_5$ Basispeak ist¹², geben **3b** und **3e** keinen Molekülpeak und für das Ion $M^+ - C_6H_5$ relative Intensitäten von nur 1–4%. Mit vergleichbarer Häufigkeit tritt die Abspaltung von C_6H_5BO aus dem Ion $(M - C_6H_5)^+$ auf. Im Falle von Bis(diphenylbor-dimethylglyoximato)nickel(II) liegen die relativen Intensitäten dieser beiden Ionenarten um 10%. Im Spektrum des Mono(diphenylbor)-Chelates **1** bildet das Ion des borfreien Nickelchelates mit $m/e = 368$ den Basispeak, weitere signifikante Signale sind nicht zu beobachten. Offensichtlich werden die Boroxinringe leicht abgespalten. Alle Versuche, die Konstitution von **1** mit Hilfe der Felddesorptionsmassenspektrometrie zu erhärten, schlugen fehl.

Magnetische Messungen

Die nach der Gouy-Methode bei 295 K erhaltenen molaren Suszeptibilitäten χ_M (Tab. 2) befinden sich mit den für die vorgeschlagenen Konstitutionen aus Inkrementen (und Meßdaten der borfreien Nickelchelate) abgeschätzten in guter Übereinstimmung.

Alle gemessenen Chelate sind diamagnetisch. In **1** liegt ein magnetisch anomaler low-spin-Komplex quadratischer Konfiguration vor. Die Messung an Bis(diaminoglyoximato)nickel(II) ergab $\chi_M = -79 \cdot 10^{-6}$ [cgs]. Mit diesem Wert und der von Gallais et al.¹³ an trigonalen Boraten gefundenen magnetischen Suszeptibilität der B—O-Gruppierung von $-4,85 \pm 0,15 \cdot 10^{-6}$ erhält man für das Bis(dihydroxybor)-Chelat $\chi_M = -176 \cdot 10^{-6}$ [cgs]. Die Übereinstimmung mit der Messung² bestätigt, daß nur die Brückenwasserstoffatome durch borhaltige Gruppen substituiert worden sind. Die NH_2 -Gruppen des Nickelchelates verhalten sich gegenüber Borverbindungen inaktiv. **3a** zeigt Diamagnetismus und hat wie die anderen Chelate quadratische Koordination. Mit den beim Bis(dihydroxybor)-Chelat verwendeten Werten ergibt sich für das Bis(diphenylbor)-Chelat **3a** die molare Suszeptibilität zu $-327 \cdot 10^{-6}$ [cgs] (vgl. Tab. 2).

Experimenteller Teil

Thermisches Verhalten: Differential Thermal Analyzer der Fa. Mettler, Schweiz. Versuchsbedingungen: Pt-Tiegel 1 ml, 1 at Ar, Aufheizgeschwindigkeit 4 °C/min, Temperaturmessung Pt-Pt/Rh-Thermoelement, Bezugsmaterial Al_2O_3 , Bezugstemperatur 25 °C.

IR-Spektren: KBr-Preßlinge (1–3 mg/g KBr), Gerät vom Typ 457 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen.

Tabelle 2. *Eigenschaften der Verbindungen 1—3f*

Nr.	Chelat	Farbe	$-\chi_M \cdot 10^{-6} [\text{cgs}]^a$
1	Mono(diphenylbor)-bis(1,2-cycloheptandiondioximato)nickel(II)		
2 a	Bis(diphenoxybor-diaminoglyoximato)nickel(II) ^b	orange-gelb	251
b	Bis(dimethoxybor-diaminoglyoximato)nickel(II) · 2 CH ₃ OH ^b	gelb	
c	Bis(diphenoxybor-dimethylglyoximato)nickel(II) ^c	gelb	
3 a	Bis(diphenylbor-diaminoglyoximato)nickel(II) · 3 DMF	orange	317
b	Bis(diphenylbor-glyoximato)nickel(II)	orangerot	
c	Bis(diphenylbor-diphenylglyoximato)nickel(II)	braunrot	
d	Bis(diphenylbor-di(2-furyl)glyoximato)nickel(II)	braun	
e	Bis(diphenylbor-1,2-cyclohexandiondioximato)nickel(II)	orange	
f	Bis(diphenylbor-1,2-cycloheptandiondioximato)nickel(II)	orange	

^a Molare Suszeptibilität, bei 295 K gemessen.^b Hydrolysiert.^c Molmasse 648 (osmometr. in DMF).

Tabelle 3. Lösungsmittel, in denen die Verbindung 1—3f dargestellt und gereinigt wurden sowie Analysen der Verbindungen

Nr.	Lösungsmittel für Darstellung und Reinigung	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	B	Ni
1	Benzol	$C_{36}H_{31}BN_4NiO_4$ (533,1)	Ber. 58,58 Gef. 57,98	5,86 5,99	2,03 2,03	10,51 10,60
2a	Phenol (Umkristallisation)	$C_{28}H_{28}B_2N_8NiO_8$ (684,9)	Ber. 49,10 Gef. 48,8	4,12 4,2	3,16 3,1	16,36 17,2
b	Chloroform (Umkristallisation)	$C_{10}H_{28}B_2N_8NiO_{10}$ (500,7)	Ber. 23,99 Gef. 23,75	5,64 5,76	4,32 4,21	22,39 22,58
c	Methanol	$C_{32}H_{32}B_2N_4NiO_8$ (681,0)	Ber. 56,44 Gef. 53,8	4,73 5,1	3,17 3,2	8,23 8,2
3a	Phenol-Schmelze	$C_{37}H_{49}B_2N_{11}NiO_7$ (840,2)	Ber. 52,89 Gef. 52,7	5,88 5,8	2,57 2,3	18,34 18,0
b	Chloroform (Auswaschen)	$C_{28}H_{24}B_2N_4NiO_4$ (560,9)	Ber. 59,96 Gef. 59,43	4,31 4,46	3,85 3,67	9,99 10,04
c	Eisessig/Wasser (1:1)	$C_{32}H_{40}B_2N_4NiO_4$ (865,2)	Ber. 72,18 Gef. 70,70	4,66 4,62	2,50 2,41	6,48 6,80
d	Aceton (Umkristallisation)	$C_{44}H_{32}B_2N_4NiO_8$ (825,1)	Ber. 64,05 Gef. 62,53	3,91 3,75	2,62 2,61	6,79 6,68
e	Chloroform (Auswaschen)	$C_{36}H_{36}B_2N_4NiO_4$ (669,0)	Ber. 64,63 Gef. 64,22	5,42 5,39	3,23 3,00	8,37 7,94
f	Eisessig und Aceton (Auswaschen)	$C_{38}H_{40}B_2N_4NiO_4$ (697,1)	Ber. 65,47 Gef. 64,66	5,78 5,86	3,10 2,97	8,63 8,42
	Benzol (Umkristallisation)					8,28 8,50

UV-Spektren: Spektralphotometer vom Typ DMR 21 der Fa. Zeiss, Oberkochen.

Massenspektren: Elektronenenergie 70 eV, Massenspektrometer CH 7 der Fa. Varian MAT, Bremen.

Magnetische Messungen: Bei 295 K und vier verschiedenen Feldstärken (1390, 2770, 4090 und 5400 Oe) nach der Gouy-Methode.

Ausgangsverbindungen: Mit Ausnahme von Diaminoglyoxim, das aus Dicyan und Hydroxylamin dargestellt wurde¹⁴, wurden die handelsüblichen Produkte verwendet. Die Nickelchelate wurden nach bekannten¹⁵⁻¹⁸ oder analogen Verfahren erhalten.

Darstellungen: Die borhaltigen Verbindungen **1**—**3f** wurden aus Nickeldioximaten und Borverbindungen in den in Tab. 3 angegebenen Lösungsmitteln dargestellt und durch Umkristallisation oder Auswaschen gereinigt. Für die Darstellungen sind Beispiele angegeben; die anderen Verbindungen wurden nach analogen Vorschriften erhalten.

Die Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen im Kupferblock meistens zwischen 250 und 300 °C, **2b** blieb bis 360 °C unverändert. Exakte Zers.-Punkte sind nicht zu beobachten. Die Ausbeuten liegen in der Regel zwischen 40 und 80%.

Mono(diphenylbor)-bis(1,2-cycloheptandiondioximato)nickel(II) (1)

Zu einer Aufschlammung von 0,65 g Bis(1,2-cycloheptandiondioximato)-nickel(II) in 20 ml Benzol werden 150 ml einer heißen benzolischen Lösung von 0,40 g 2-Aminoethanol-diphenylbor-Chelat gegeben und unter Rückfluß erhitzt. Nach 1 h wird die rote Lösung auf ca. 100 ml eingengt. Beim Erkalten kristallisiert **1** aus, das aus Benzol umkristallisiert und bei 130 °C getrocknet wird. Ausb. 0,71 g (76%).

Bis(diphenoxybor-diaminoglyoximato)nickel(II) (2a)

0,25 g Bis(dihydroxybor-diaminoglyoximato)nickel(II)² werden in Anteilen in eine Schmelze von 10 g Phenol bei 150 °C eingetragen. Nach der Entwicklung von Wasserdampf wurde die klare, dunkelrote Schmelze noch 15 min erhitzt, dann unter Feuchtigkeitsausschluß erkalten gelassen und in trockenem Aceton aufgenommen. Mit Benzol/Ether/Petrolether (1:1:1) wurde **2a** ausgefällt, das bei 120 °C getrocknet und aus trockenem Chloroform umkristallisiert wurde. Ausb. 0,16 g (42%).

Darstellung von 2a mit Borsäuretriphenylester

2,50 g Bis(diaminoglyoximato)nickel(II) werden portionsweise in eine 130 °C heiße Schmelze von 15 g Borsäuretriphenylester eingetragen. Wenn sich nach etwa 45 min das Chelat vollständig gelöst hat, läßt man den gelbroten Schmelzkuchen abkühlen und entfernt überschüssigen Borsäuretriphenylester durch zweimaliges Extrahieren mit wenig Chloroform. Das in Chloroform nur wenig lösliche **2a** wird bei 50 °C getrocknet. Ausb. 5,50 g (94%).

Bis(dimethoxybor-diaminoglyoximato)nickel(II) · 2 CH₃OH (2b)

2a löst sich beim Erwärmen in Methanol; nach kurzer Zeit trübt sich die orangefarbene Lösung und **2b** scheidet sich aus. Nachweis von zwei Molekülen „Kristall“-Methanol durch isothermen Abbau bei 90 °C: Gewichtsverlust 12,7%, ber. 12,8%.

Darstellung von Bis(diphenylbor-diaminoglyoximato)nickel(II) · 3 DMF (3a)
aus Bis(dihydroxybor-diaminoglyoximato)nickel(II)

Das Bis(dihydroxybor)-Chelat und Diphenylborsäureanhydrid werden im Molverhältnis 1:4 in der zum Lösen bei 150 °C eben notwendigen Menge DMF 30 min unter Rückfluß erhitzt. Aus der roten Lösung scheiden sich beim Erkalten büschelförmig verfilzte, stäbchenförmige Kristalle aus, die mit Benzol gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet werden.

Bis[diphenylbor-di(2-furyl)glyoximato]nickel(II) (3d)

0,72 g Bis[di(2-furyl)glyoximato]nickel(II) wurden mit 0,92 g 2-Aminoethanol-diphenylbor-Chelat in 80 ml Eisessig 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde **3d** abgesaugt, mit warmem Chloroform gewaschen und bei 130 °C getrocknet. Ausb. 0,59 g (53%).

Darstellung von Bis(diphenylbor-1,2-cycloheptandiondioximato)nickel(II) (3f)
aus Mono(diphenylbor)-bis(1,2-cycloheptandiondioximato)nickel(II) (1)
und 2-Aminoethanol-diphenylbor-Chelat

0,78 g (1,50 mmol) **1** wurden in 100 ml Benzol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 0,40 g (1,80 mmol) 2-Aminoethanol-diphenylbor-Chelat in 20 ml Benzol versetzt. Es wurde 30 min zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallabscheidung auf etwa 80 ml eingengt. **3f** wurde aus Benzol umkristallisiert und bei 130 °C getrocknet. Ausb. 0,52 g (50%).

Literatur

- ¹ IV. Mitt.: E. Hohaus, Mh. Chem., im Druck.
- ² W. Fedder, H. G. v. Schnering und F. Umland, Z. anorg. allg. Chem. **382**, 123 (1971).
- ³ F. Umland und E. Hohaus mit Beiträgen von W. Riepe, K. Brodte, C. Schleyerbach, D. Szonn, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2538/Fachgruppe Chemie. Westdeutscher Verlag. 1976. (Gilt als 3. Mitt.)
- ⁴ G. N. Schrauzer, Chem. Ber. **95**, 1438 (1962).
- ⁵ F. Umland und D. Thierig, Angew. Chem. **74**, 388 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 333 (1962).
- ⁶ D. Thierig, Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1966.
- ⁷ F. Umland und K. Adam, Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie, S. 313. Stuttgart: S. Hirzel. 1968.
- ⁸ G. C. Pimentel und Ch. H. Sederholm, J. Chem. Phys. **24**, 639 (1956).
- ⁹ E. W. Abel, W. Gerrard und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. **1957**, 3833.
- ¹⁰ L. J. Bellamy, W. Gerrard, M. F. Lappert und R. L. Williams, J. Chem. Soc. **1958**, 2412.
- ¹¹ Y. Tanabe und S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 766 (1954).
- ¹² E. Hohaus und W. Riepe, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **31**, 113 (1979).
- ¹³ F. Gallais, J.-P. Laurent und G. Cros, C. R. Acad. Sci. **259**, 4262 (1964).
- ¹⁴ E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1930 (1889).
- ¹⁵ L. Tschugaeff, Z. Anorg. Chem. **46**, 144 (1905).
- ¹⁶ L. Tschugaeff und J. Surenjanz, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 181 (1907).
- ¹⁷ O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **437**, 148 (1924).
- ¹⁸ B. A. Soule, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 981 (1925).