

Derivate des Borols

XII *. Komplexe von Nickel, Palladium und Platin. (η^5 -Borol)-(η^4 -1,5-cyclooctadien)metalle und Bis(η^5 -borol)metalle

G.E. Herberich * und M. Negele

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1,
D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 11. Februar 1988)

Abstract

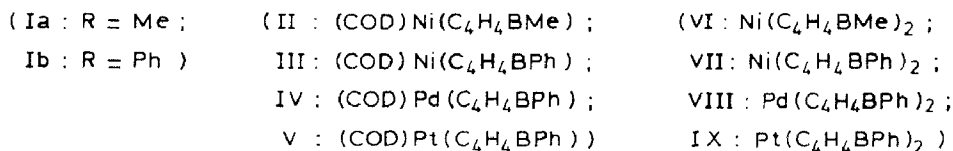
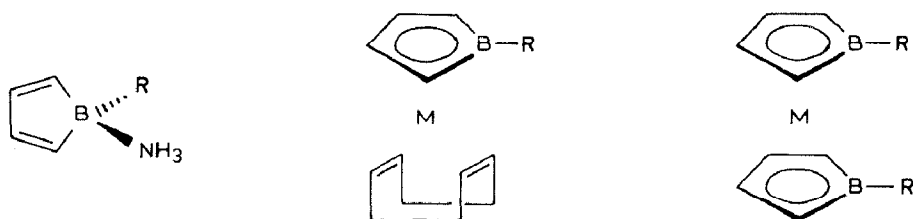
The 1*H*-borole ammonia adducts $C_4H_4BR \cdot NH_3$ ($R = Me, Ph$) (Ia,b) react with $M(COD)_2$ ($M = Ni, Pd, Pt$) to give the mixed-ligand complexes $(COD)M(C_4H_4BR)$ ($R = Me$ for Ni; $R = Ph$ for Ni, Pd, Pt). Thermolysis of these complexes affords bis(ligand)metal compounds $M(C_4H_4BR)_2$, free COD, and elemental metal. Rotational barriers for the ligand–ligand motion were estimated from the NMR spectra for the mixed-ligand complexes and for the bis(ligand) compounds of Ni and Pd.

Zusammenfassung

Die 1*H*-Borol-Ammoniak-Addukte $C_4H_4BR \cdot NH_3$ ($R = Me, Ph$) (Ia,b) reagieren mit $M(COD)_2$ ($M = Ni, Pd, Pt$) zu gemischten Komplexen $(COD)M(C_4H_4BR)$ ($R = Me$ für Ni; $R = Ph$ für Ni, Pd, Pt). Diese Komplexe ergeben beim Erhitzen Bis(ligand)metall-Verbindungen $M(C_4H_4BR)_2$, freies COD und elementares Metall. Rotationsbarrieren für die Ligand–Ligand-Bewegung wurden aus NMR-Spektren für die gemischten Komplexe und für die Bis(ligand)-Verbindungen von Ni und Pd abgeschätzt.

Die dehydrierende Komplexierung von Borolenen ist das einfachste Verfahren zur Darstellung von *C*-unsubstituierten η^5 -Borol-Komplexen [2–4]. Alternativen sind notwendig, wenn die dehydrierende Komplexierung versagt. In einer früheren Arbeit dieser Reihe haben wir bereits gezeigt, dass die Borol-Ammoniak-Addukte

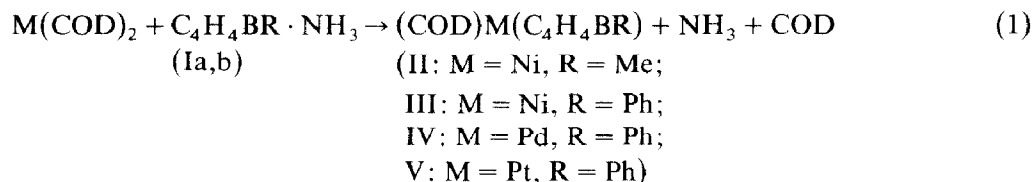
* Für XI. Mitteilung siehe Lit. 1.



Ia,b zur Darstellung von C-unsubstituierten (η^5 -Borol)tetracarbonylmetall-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram eingesetzt werden können [5]. Nach dem gleichen Syntheseprinzip sind auch η^5 -Borol-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin zugänglich. Wir beschreiben hier die (η^5 -Borol)(η^4 -1,5-cyclooctadien)metalle II–V und die Bis(η^5 -borol)metalle VI–IX.

Präparative Ergebnisse

Die Bis(η -1,5-cyclooctadien)metalle $M(\text{COD})_2$ von Ni [6], Pd [7] und Pt [7–9] sind thermisch empfindlich und gehen leicht Ligandensubstitutionsreaktionen ein. Umsetzung mit den Borol-Ammoniak-Addukten Ia,b liefert gemäss Gl. 1 die gemischten Komplexe II–V. Dabei haben wir $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und $\text{Pt}(\text{COD})_2$ in Substanz eingesetzt, während $\text{Pd}(\text{COD})_2$ in Anlehnung an eine bekannte Synthesevariante für $\text{Pt}(\text{COD})_2$ in situ erzeugt wurde [9].



Die Daten der neuen Verbindungen sind in den Tabellen 1–4 zusammengestellt. Sie sind thermisch beständiger und weniger luftempfindlich als die entsprechenden Bis(η^4 -1,5-cyclooctadien)metalle. Darin zeigt sich das im Vergleich zu einfachen Olefinen grössere Rückbindungsvermögen des Borol-Liganden.

Die thermische Zersetzung der gemischten Komplexe II–V liefert nach Gl. 2 unter Metallabscheidung die entsprechenden Bis(ligand)-Komplexe. Diese Zersetzung erfolgt bei der Palladium-Verbindung IV so leicht, dass bei der Messung ihres ^{13}C -NMR-Spektrums bei 30 °C die Bildung von VIII bequem verfolgt werden kann. Die erhaltenen Bis(ligand)metalle sind mit Ausnahme der Platin-Verbindung IX nochmals beständiger als die gemischten Komplexe. Ihre thermolytische Darstellung

Tabelle 1

Präparative Daten und C,H-Analysen

Komplex		Molmasse (g/mol)	MS ^a	Analysen (Gef.(ber.) (%))		Farbe	Schmp./Zers. (° C)
				C	H		
II	C ₁₃ H ₁₉ BNi	244.8	244 ^b	63.95 (63.78)	7.82 (7.82)	dunkelrot	74/150
III	C ₁₈ H ₂₁ BNi	306.9	306	70.22 (70.45)	6.82 (6.90)	bordeauxrot	137/ ^c
IV	C ₁₈ H ₂₁ BPd	354.6	354 ^b	60.95 (60.97)	5.95 (5.97)	orangerot	106/ ^c
V	C ₁₈ H ₂₁ BPt	443.3	443	48.59 (48.77)	4.70 (4.78)	zartgelb	172/240
VI ^d	C ₁₀ H ₁₄ B ₂ Ni	214.6	214	56.03 (55.98)	6.64 (6.58)	hellrot	38/ > 200
VII	C ₂₀ H ₁₈ B ₂ Ni	338.7	338 ^b	70.85 (70.93)	5.48 (5.36)	dunkelrot	91/ > 280
VIII	C ₂₀ H ₁₈ B ₂ Pd	386.4	385	61.99 (62.17)	4.60 (4.70)	hellrot	119/250
IX	C ₂₀ H ₁₈ B ₂ Pt	475.1	475	50.33 (50.56)	3.99 (3.82)	ockergelb	108/180

^a Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekül-Ions. ^b Molekül-Ion ist nicht Basispeak; siehe Experimentelles. ^c Schmilzt unter Zersetzung. ^d Daten von Lit. 12.

Tabelle 2

¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren

Komplex	¹ H-NMR ^a		¹¹ B-NMR ^b	Lösungsmittel	
	Borol-Ring				sonstige Gruppen
	H(2)/H(5)	H(3)/H(4)			
II	4.62m(2H)	4.75m(2H)	0.04s(Me), COD: 4.25m(br)(4H), 1.7–2.15m(br)(8H) ^c	26.3	CD ₃ C ₆ D ₅
III	4.88m(2H)	5.13m(2H)	7.72m(2H _o), 7.17(2H _m ,H _p), COD: 4.13m(br)(4H), 1.6–2.1m(br)(8H) ^c	23.9	CD ₃ C ₆ D ₅
IV	5.32m(2H)	5.53m(2H)	7.81m(2H _o), 7.26m(2H _m ,H _p), COD: 5.04 und 4.37m(br)(4H), 1.94m(br)(8H) ^c	25.2	CD ₃ C ₆ D ₅
V	4.99m(2H) ^d	5.02m(2H) ^d	7.62m(2H _o), 7.17m(2H _m ,H _p), COD: 4.24m(br)(4H) ^e , 1.5–2.3m(br)(8H) ^c	18.2	CD ₃ C ₆ D ₅
VI	4.41m(4H)	5.68m(4H)	0.36s(2Me)	28.5	CD ₂ Cl ₂
VII	4.64m(4H)	5.84m(4H)	7.68m(4H _o), 7.36m(4H _m /2H _p)	24.9	CD ₂ Cl ₂
VIII	5.02m(4H)	6.09m(4H)	7.68m(4H _o), 7.35m(4H _m /2H _p)	26.9	CD ₂ Cl ₂
IX	4.63m(4H) ^f	5.59m(4H) ^g	7.44m(4H _o), 7.19m(4H _m /2H _p)	20.8	CD ₂ Cl ₂

^a δ-Werte (ppm) gegen int. TMS. ^b δ-Werte in ppm gegen ext. BF₃·OEt₂. ^c Teilweise vom Lösungsmittel überlagert. ^d Nicht getrennt, ²J(¹⁹⁵Pt–¹H) 20 Hz. ^e ²J(¹⁹⁵Pt–¹H) 73.5 Hz. ^f ²J(¹⁹⁵Pt–¹H) 22.2 Hz. ^g ²J(¹⁹⁵Pt–¹H) 30.5 Hz.

Tabelle 3

¹³C-NMR-Spektren ^a

Komplex	Borol-Ring		sonstige Gruppen	Solvens
	C(2)/C(5)	C(3)/C(4)		
II	91.6d ^b (154)	102.5dm (166.5)	–0.8q(Me) ^b , COD: 84.7d ^c , 31.2t ^c (117) (156) (129)	CD ₃ C ₆ D ₅
III	90.1d ^b (159)	103.4ddd (165.5/11/7)	135.6dm(C _c) ^d , COD: 85.8d, 31.0t (158.5/6/5) (158.5)(128.5)	CD ₃ C ₆ D ₅
IV	95.1d ^b (154)	106.4ddd (164.0/11.5/6)	135.3dm(C _c) ^d , COD: 91.6d, 88.9d ^e , (156.0/7.5) (158.0) 31.4t, 30.9t ^e (128.0)	CD ₃ C ₆ D ₅
V	85.3d ^{b,f} (154)	96.7ddd ^g (164.5/10.5/8.5)	135.0dm(C _o) ^d , COD: 69.5d ^h , 32.9t (155.5) (158.0) (128.0)	CD ₃ C ₆ D ₅
VI	90.9d ^b (156)	99.5dm (169.5)	–1.8q(2Me) ^b (≈ 115)	
VII	90.0d ^b (153.5)	101.0ddd (170.5/11/7)	137.9s(2C _i) ^b , 135.4dm(4C _c), 129.2dm(2C _p) (154.5/7/6) (158.0/7) 128.0dm(4C _m) (159.0/3.5)	CD ₂ Cl ₂
VIII	94.1d ^b (157.5)	104.7ddd (168.0/9.5/8)	137.2s(2C _i) ^b , 135.3dm(4C _c), 129.2dm(2C _p) (155.5/8.5/6) (158.5/7) 127.9dm(4C _m) (158.0/4)	CD ₂ Cl ₂
IX	83.8d ^{b,i} (154)	92.9dm ^j (171.5)	135.9s(2C _i) ^b , 135.1dm(4C _c), 128.5dm(2C _p) (156.5) (158.5/7.5) 127.7dm(4C _m) (158.5/6)	CD ₂ Cl ₂

^a δ-Werte (ppm) gg. int. TMS; $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (Hz) in Klammern. ^b Im Raumtemperaturspektrum stark verbreitert, bei 203 K scharf. ^c Hochtemperaturgrenzfall (343 K). ^d Die übrigen Signale der Phenyl-Gruppe sind vom Solvens überlagert. ^e Hochtemperaturgrenzfall wird bis 343 K nicht erreicht. ^f $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}) \approx 35$ Hz. ^g $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ 47.5 Hz. ^h $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ 203 Hz. ⁱ $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ 76 Hz. ^j $^1J(^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C})$ 91.5 Hz.

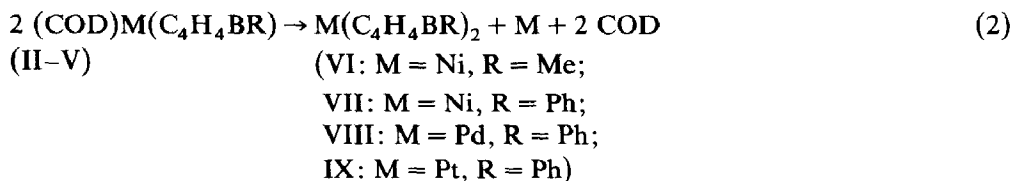
Tabelle 4

Barrieren der internen Rotation ΔG^*

Komplex		¹ H-NMR-Spektrum ΔG^* (kJ/mol) (T_c (K))	¹³ C-NMR-Spektrum ΔG^* (kJ/mol) (T_c (K))
II	(COD)Ni(C ₄ H ₄ BMe)	– ^a	62.5 ± 2 (315)
III	(COD)Ni(C ₄ H ₄ BPh)	61 ± 2 (248)	61 ± 2 (292)
IV	(COD)Pd(C ₄ H ₄ BPh)	70 ± 4 (341)	68 ± 4 (332)
V	(COD)Pt(C ₄ H ₄ BPh)	38 ± 4 (191)	38 ± 4 (193)
VII	Ni(C ₄ H ₄ BPh) ₂	32 ± 4 (170)	– ^b
VIII	Pd(C ₄ H ₄ BPh) ₂	33 ± 4 (176)	– ^b

^a Signale zufällig isochron. ^b Noch keine Signalverbreiterung bei 153 K.

ist daher einfach, und nur bei der Synthese von IX sind Trennprobleme unvermeidbar.



Für die Nickel-Verbindungen VI und VII haben wir in anderem Zusammenhang leistungsfähigere Synthesen entwickelt. So ist VII bequem aus Nickelocen und 1-Phenyl-3-borolen bei 170 °C zugänglich [10]. In einer Weiterentwicklung der bekannten Synthese von $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNPr}^i_2)_2$ [11] kann VI über die Zwischenstufe von $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BNMe}_2)_2$ durch Methanolyse und nachfolgende Methylierung mit Al_2Me_6 erhalten werden [12]. Hierüber wird an anderer Stelle zu berichten sein.

Spektren, Konstitution und Barrieren der internen Rotation

Die Konstitution der neuen Komplexe lässt sich in einfacher Weise aus ihren NMR-Daten ableiten. Alle Komplexe zeigen eine interne Rotation der beiden Liganden gegeneinander. Die Rotationsbarrieren wurden in grober Näherung abgeschätzt, indem man die Koaleszenz entsprechender Signale wie eine Koaleszenz zweier Singulets behandelte [13,14]. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Für die gemischten Komplexe II–V folgt aus den Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren eine C_s -Grundzustandssymmetrie mit tetraedrischer Anordnung der vier C–C-Doppelbindungen. Für den COD-Liganden findet man nämlich im ^1H -NMR-Spektrum zwei Paare olefinischer Protonen, deren vicinale Kopplung untereinander aus dem Spektrum nicht ersehen werden kann. Die gleiche Orientierung der Liganden ist in $\text{Ni}(\text{COD})_2$ [15] und in Bis(ligand)nickel-Komplexen von 1,4-Difluoro-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-dibora-2,5-cyclohexadien [16] und 1,1-Dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-bora-2,5-cyclohexadien [17] röntgenographisch gefunden worden.

Die Bis(ligand)-Komplexe VI–IX zeigen sehr niedrige Rotationsbarrieren. Der Tieftemperaturgrenzfall, der die C_2 -Molekülsymmetrie erkennen lässt, konnte nur bei VII und VIII im ^1H -NMR-Spektrum bei –120 °C und 270 MHz für die Protonen H(2)/H(5) erreicht werden, während H(3)/H(4) unter diesen Bedingungen nur Linienverbreiterung zeigten. Die für H(2)/H(5) beobachteten, beträchtlichen Verschiebungsdifferenzen (VII: $\delta(^1\text{H})$ 5.06 und 4.24 ppm; VIII: $\delta(^1\text{H})$ 5.47 und 4.57 ppm) sind auf die magnetische Anisotropie der Phenyl-Gruppe des Gegenliganden zurückzuführen.

Aus den chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ (Tabelle 2) – sowohl der Borol-Protonen als auch der COD-Protonen – kann deutlich das in der Reihenfolge Ni > Pt > Pd abnehmende Rückbindungsvermögen der Zentralmetalle abgelesen werden. Ganz entsprechend ist früher in der Reihe der $[\text{CpM}(\text{COD})]^+$ -Ionen (M = Ni, Pd, Pt) argumentiert worden [18,19]. Aus dem gleichen Grund treten auch die ^{13}C -Resonanzen der Borol-Kohlenstoffatome und der olefinischen COD-Kohlenstoffatome in IV und VIII bei ungewöhnlich tiefem Feld auf.

Die $^2J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Platin-Komplexe sind aufschlussreich. Für (Cyclopentadienyl)platin-Verbindungen sind Werte von 10–20 Hz typisch [20–22], während für die olefinischen COD-Protonen z.B. in $[\text{CpPt}(\text{COD})]^+$ oder $\text{Pt}(\text{COD})_2$ grössere Werte von 83 [19] bzw. 55 Hz [8] gefunden werden. Auf diesem Hintergrund dürfen die Werte von 20–30 Hz für die Borol-Protonen in V und IX als Hinweis auf die cyclische Konjugation und Delokalisierung im Borol-Ring gesehen werden.

Die interne Rotation hat den Charakter einer Tetraeder-Quadrat-Umlagerung, wobei die Quadrat-Anordnung der Doppelbindungen das Energiemaximum darstellt. Die erhaltenen Barrieren sind bemerkenswert niedrig, was wieder auf die cyclische Konjugation im Borol-Ring zurückzuführen ist. Dagegen ist für Bis[η^5 -(1,1-dimethyl-4-phenyl-1-sila-4-bora-2,5-cyclohexadien)]platin, wo die cyclische Konjugation unterbrochen ist, die höhere Barriere $\Delta G^\ddagger$ (295 K) 59 kJ/mol ermittelt worden [17]. Auch zeigt die Nickel-Verbindung des gleichen Liganden noch bei 90 °C keine Signalverbreiterung [17].

Im übrigen haben EHMO-Rechnungen für $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{BH})$ die sehr niedrige Barriere von 4.8 kcal/mol ergeben [23]. Die Konformation der für $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{-BPh})$ röntgenographisch bestimmten Molekülstruktur ist die vorhergesagte Grundzustandskonformation; spektroskopische Hinweise auf behinderte Rotation liegen in diesem Fall bisher nicht vor [2].

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft durchgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff; die Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften sauerstofffrei gemacht. Aluminiumoxid zur Chromatographie (Woelm N, Aktivität I) wurde im Vakuum bei 300 °C ausgeheizt und mit 7% desoxigeniertem Wasser deaktiviert.

Ammoniak-Abbau von (η^5 -Borol)dicarbonyliodocobalt-Komplexen [5]

Zu 1.60 g (5.0 mmol) $\text{CoI}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BMe})$ (Xa) [24] in 40 ml THF oder Et_2O fügt man bei -80°C ca. 2 ml (ca. 80 mmol) trockenes flüssiges Ammoniak, lässt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert nach Ende der Gasentwicklung (CO , NH_3) den rosafarbenen Feststoff von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ ab und wäscht nach. Das Filtrat enthält u.a. Ia (ca. 2.5 mmol, 50%). Bei den folgenden Präparationen entsteht aus den im Filtrat ebenfalls enthaltenen (1-Methylborol)cobalt-Spezies $\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{BMe})_2$ (XIa) [5,24]. Ib wird analog aus $\text{CoI}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ (Xb) erhalten.

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)[η^5 -(1-methylborol)]nickel (II)

Zu 1.65 g (6.00 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ [6] in 10 ml THF gibt man unter Rühren bei -30°C Ia in THF, wie oben beschrieben dargestellt aus 1.07 g (3.35 mmol) $\text{CoI}(\text{CO})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{BMe})$ (Xa) [24], und rührt dann 6 h bei 45–50 °C. Abziehen des Solvens im Vakuum, Extraktion mit insgesamt 100 ml Pentan, Einengen auf 30 ml und Chromatographie an Al_2O_3 (Säule: 15 cm lang, 2 cm weit, G3-Fritte) mit Pentan liefert einen gelben Vorlauf mit unumgesetztem $\text{Ni}(\text{COD})_2$, Zweikernkomplex XIa und COD. Aus der breiten, hellroten Produktzone erhält man durch Einengen und Kristallisation 155 mg (0.63 mmol; 19%, bezogen auf Xa) dunkelrote

Plättchen von II; gut löslich in Pentan, Et₂O und Aceton, in Lösung luftempfindlich, in CH₂Cl₂ rasche Zersetzung. MS: m/z (I_{rel}) 244 (80; M^+), 166 (100; Ni(COD)⁺), 164 (73; 166 – H₂), 136 (31; Ni(C₄H₄BMe)⁺), 112 (77; Ni(C₄H₆)⁺).

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)[η^5 -(1-phenylborol)]nickel (III)

Zu 2.20 g (8.00 mmol) Ni(COD)₂ [6] in 10 ml THF gibt man unter Rühren bei –30 °C Ib in THF, dargestellt aus 1.72 g (4.50 mmol) CoI(CO)₂(C₄H₄BPh) (Xb) [24], und rührt dann 16 h bei 45–50 °C. Abziehen des Solvens im Vakuum, Extraktion mit insgesamt 150 ml Pentan/Et₂O (4/1), Einengen auf 35 ml und Chromatographie an Al₂O₃ (Säule: 10 cm lang, 2 cm weit, G3-Fritte) mit Pentan/Et₂O (4/1) liefert nach wenig gelblichem Vorlauf eine breite, braunrote Produktzone; XIb und elementares Nickel bleiben am Säulenkopf. Durch Einengen und Kristallisation erhält man 640 mg (2.09 mmol; 46%, bezogen auf Xb) dunkelrote Nadeln von III; selbst in Pentan gut löslich, in Lösung luftempfindlich, in CH₂Cl₂ rasche Zersetzung.

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)[η^5 -(1-phenylborol)]palladium (IV)

Zu 4.28 g (15.0 mmol) PdCl₂(COD) fügt man bei –78 °C 5 ml COD, 25 ml CH₂Cl₂ und 4.90 g (25.9 mmol, Unterschuss!) CoCp₂, erwärmt unter Rühren auf –30 °C, hält 1 h bei –30 °C, tropft dann Ib in 50 ml Et₂O, dargestellt aus 2.87 g (7.52 mmol) Xb, zu und rührt noch 3 h bei Raumtemperatur. Man filtriert durch Seesand, wäscht mit Et₂O nach und engt im Vakuum auf 5 ml ein. Verdünnen mit 20 ml Pentan/Et₂O (4/1) und Kristallisation bei –30 bis zuletzt bei –60 °C liefert 230 mg (0.65 mmol; 9%, bezogen auf XIb) orangerote Nadeln von IV; selbst in Pentan löslich, in Lösung luftempfindlich und bei Raumtemperatur langsame, in CH₂Cl₂ sofortige Zersetzung. MS: m/z (I_{rel} , ¹⁰⁵Pd) 353 (95; M^+), 245 (100; Pd(C₄H₄PBh)⁺), 213 (64; Pd(COD)⁺), 193 (39; 245 – 2C₂H₂), 159 (41; Pd(C₄H₆)⁺), 105 (61; Pd⁺).

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)[η^5 -(1-phenylborol)]platin (V)

Darstellung wie bei III aus 1.65 g (4.01 mmol) Pt(COD)₂ und 1.39 g (3.64 mmol) Xb; Umsetzung 3 h bei 45–50 °C; Aufarbeitung wie bei III und Kristallisation aus Pentan oder Aceton liefert 160 mg (0.36 mmol; 10%, bezogen auf Xb) zartgelbe Nadeln von V; mässig löslich in Pentan, löslich in Et₂O, Toluol oder Aceton, in Lösung luftempfindlich, in CH₂Cl₂ zersetzlich.

Bis[η^5 -(1-methylborol)]nickel (VI)

120 mg (0.49 mmol) II werden in 10 ml Toluol 60 h auf 120 °C erhitzt, wobei sich ein Nickelspiegel bildet. Abziehen des Solvens (20 °C/10^{–4} bar), Chromatographie an Al₂O₃ (Säule: 10 cm lang, 2 cm weit, G3-Fritte) mit Pentan und Sublimation (10^{–4} bar) gegen einen kalten Finger (–78 °C) liefert 35 mg (0.16 mmol; 67%, bezogen auf Xb) rotes, öliges, langsam kristallisierendes VI; in Pentan und anderen organischen Lösungsmitteln extrem gut löslich, luftempfindlich.

Bis[η^5 -(1-phenylborol)]nickel (VII)

460 mg (1.50 mmol) III werden in 35 ml Toluol 50 h auf 120 °C erhitzt, wobei sich ein Nickelspiegel bildet. Abziehen des Solvens (20 °C/10^{–4} bar), Extraktion

des Rückstands mit insgesamt 100 ml Pentan und Chromatographie an Al_2O_3 (Säule: 15 cm lang, 2 cm weit, G3-Fritte) mit Pentan liefert eine blasse, rötlich braune Vorzone mit wenig III und COD. Die rote Produktzone wird mit Pentan/ Et_2O (4/1) eluiert und liefert nach Einengen und Kristallisation aus Pentan bei -30 bis zuletzt bei -60°C 175 mg (0.52 mmol; 69%) derbe, rote Kristalle von VII; löslich auch in Pentan, auch in Lösung kaum luftempfindlich. MS: m/z (I_{rel}) 338 (6; M^+), 261 (100; $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$), 205 (43; $261 - 2\text{H}_2$, $-2\text{C}_2\text{H}_2$), 184; $261 - \text{C}_6\text{H}_5$).

Bis[η^5 -(1-phenylborol)]palladium (VIII)

220 mg (0.62 mmol) IV werden in 10 ml Toluol 8 h auf 110°C erhitzt. Aufarbeitung wie bei VII liefert 95 mg (0.25 mmol; 80%) leuchtend rote, würfelige Kristalle von VIII; löslich auch in Pentan, auch in Lösung kaum luftempfindlich.

Bis[η^5 -(1-phenylborol)]platin (IX)

130 mg (0.29 mmol) V werden in 5 ml Mesitylen 3 d auf 150°C erhitzt. Abziehen des Solvens ($40^\circ\text{C}/10^{-4}$ bar), Extraktion des Rückstands mit insgesamt 50 ml Pentan/ Et_2O (4/1), Filtration durch Al_2O_3 (G3-Fritte, 2 cm weit; Schicht: 5 cm hoch) mit Pentan/ Et_2O (4/1) und Einengen auf 30 ml liefert bei -30°C 35 mg unumgesetztes V. Weitgehendes Einengen und Kristallisation bei -30°C ergibt 25 mg (0.053 mmol; 49%, bezogen auf umgesetztes V) derbe, bräunlich ockergelbe Kristalle von IX; löslich auch in Pentan, auch in Lösung kaum luftempfindlich.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 G.E. Herberich, B. Hessner und H. Ohst, J. Organomet. Chem., 348 (1988) 305.
- 2 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, D.P.J. Köffer, M. Negele und R. Saive, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 153.
- 3 G.E. Herberich, U. Büschges, B. Hessner und H. Lütke, J. Organomet. Chem., 312 (1986) 13.
- 4 G.E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, M. Hostalek, D.P.J. Köffer und M. Negele, J. Organomet. Chem., 319 (1987) 311.
- 5 G.E. Herberich, B. Hessner, M. Negele und J.A.K. Howard, J. Organomet. Chem., 336 (1987) 29.
- 6 B. Bogdanovic, M. Kröner und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem., 699 (1966) 1.
- 7 M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977) 271.
- 8 J. Müller und P. Göser, Angew. Chem., 79 (1967) 380; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 6 (1967) 364.
- 9 G.E. Herberich und B. Hessner, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 638.
- 10 I. Hausmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1987.
- 11 G.E. Herberich und H. Ohst, Chem. Ber., 118 (1985) 4303.
- 12 G.E. Herberich und M. Hostalek, unveröffentlicht.
- 13 G. Binsch und H. Kessler, Angew. Chem., 92 (1980) 445; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19 (1980) 411.
- 14 J. Sandström, Dynamic NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1982, S. 79.
- 15 H. Dierks und H. Dietrichs, Z. Kristallogr., 122 (1965) 1.
- 16 P.S. Maddren, A. Modinos, P.L. Timms und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 1272.
- 17 G.E. Herberich, M. Thönnessen und D. Schmitz, J. Organomet. Chem., 191 (1980) 27.
- 18 A. Salzer, T.L. Court und H. Werner, J. Organomet. Chem., 54 (1973) 325.
- 19 B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.A. White, J. Chem. Soc. A, (1970) 1738.

- 20 H.C. Clark und A. Shaver, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 2068.
- 21 H. Wadepohl und W. Siebert, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 50.
- 22 N.M. Boag, R.J. Goodfellow, M. Green, B. Hessner, J.A.K. Howard und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2585.
- 23 T.A. Albright und R. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 1578.
- 24 G.E. Herberich, B. Hessner und R. Saive, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 9.