Journal of Organometallic Chemistry, 265 (1984) 225–235
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

DERIVATE DES BORABENZOLS

XVIII *. VANADIUM-KOMPLEXE DES 1-METHYL- UND 1-PHENYLBORINAT-IONS

G.E. HERBERICH*, W. BOVELETH, B. HESSNER, W. KOCH, E. RAABE und D. SCHMITZ

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

(Eingegangen den 2. Dezember 1983)

Summary

Six borabenzene derivatives of vanadium are described. Reaction of the alkali metal borinates $M(C_5H_5BR)$ (M = Na, K; R = Me, Ph) with VCl_3 yields the paramagnetic, sandwich complexes $V(C_5H_5BR)_2$. Reaction with $HgCl_2$ and $[Na\{O(CH_2CH_2OCH_3)_2\}_2][V(CO)_6]$ affords the tetracarbonyl compounds $V(CO)_4(C_5H_5BR)$. Upon heating in cycloheptatriene, the latter compounds produce the paramagnetic cycloheptatrienyl complexes $V(C_5H_5BR)(C_7H_7)$ with sandwich structures. An X-ray structural study of $V(CO)_4(C_5H_5BMe)$ shows that the $V(CO)_4$ fragment in the crystal is rotated by 10.4° relative to an ideal, eclipsed conformation where two CO groups are present in the plane through the B, V and C(4) atoms.

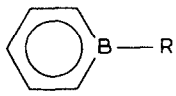
Zusammenfassung

Sechs Borabenzol-Derivate des Vanadiums werden beschrieben. Reaktion von Alkalimetall-borinaten $M(C_5H_5BR)$ (M = Na, K und R = Me, Ph) mit VCl_3 ergibt die paramagnetischen Sandwich-Komplexe $V(C_5H_5BR)_2$. Reaktion mit $HgCl_2$ und $[Na\{O(CH_2CH_2OCH_3)_2\}_2][V(CO)_6]$ liefert die Tetracarbonyl-Verbindungen $V(CO)_4(C_5H_5BR)$. Diese ergeben beim Erhitzen in Cycloheptatrien paramagnetische Cycloheptatrienyl-Komplexe $V(C_5H_5BR)(C_7H_7)$ mit Sandwich-Struktur. Eine Röntgenstrukturuntersuchung an $V(CO)_4(C_5H_5BMe)$ zeigt, dass das $V(CO)_4$-Fragment im Kristall um 10.4° gedreht ist bezüglich einer idealen ekliptischen Konformation, bei der zwei CO-Gruppen in der Ebene durch die Atome B, V und C(4) enthalten sind.

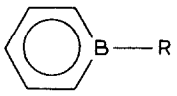
Über komplexe Derivate des Borabenzols ist jüngst zusammenfassend berichtet worden [2]. Wir beschreiben hier die Verbindungen Ia, Ib, IIa, IIb und IIIa, IIIb,

* Für XVII. Mitteilung siehe Lit. 1.

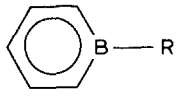
welche die ersten Borabenzol-Derivate des Vanadiums sind.



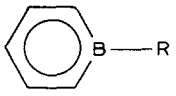
V



V



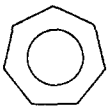
V



(I)

$(CO)_4$

(II)



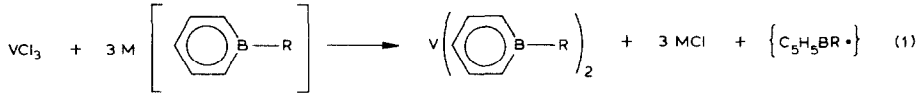
(III)

(a, R = Me ; b, R = Ph)

Ergebnisse

Bis(borinato)vanadium-Komplexe (Ia,Ib)

Die Sandwich-Komplexe I lassen sich durch Umsetzung von Vanadium(III)-chlorid mit Alkalimetall-borinaten [3–5] in THF oder Acetonitril gemäss Gl. 1 erhalten.



(I)

(M = Na, K ; R = Me, Ph)

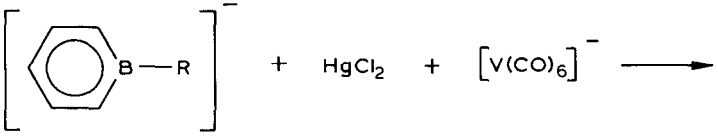
Die Komplexe I sind luftempfindliche, kristalline, sublimierbare, rotbraune Substanzen. Beide Verbindungen sind paramagnetisch entsprechend dem Vorliegen von drei ungepaarten Elektronen. So wurde für die Methyl-Verbindung Ia nach der Methode von Evans [6,7] $\mu_{eff.}$ 3.70 ± 0.08 BM bei Raumtemperatur gefunden. Für eine Probe der Phenyl-Verbindung Ib ergaben Suszeptibilitätsmessungen nach der Faraday-Methode bei 4–300 K Curie-Weiss-Verhalten $\chi_{mol} = C/(T-\theta)$ oberhalb 16 K mit μ_{eff} 3.55 BM und θ 0 K; die Abweichung vom erwarteten reinen Spinmagnetismus [6] (3.87 BM) sollte nicht als gesichert betrachtet werden. Für $V(C_5H_5)_2$ wird in der Literatur μ_{eff} 3.78 [7] und 3.90 BM [6] angegeben.

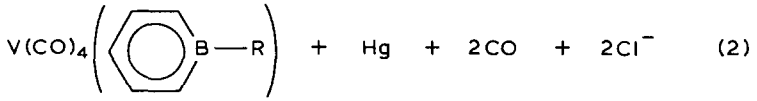
Wir nehmen für die Komplexe I Sandwich-Strukturen mit η^6-Borinato-Liganden an. Diese Annahme stützt sich einmal auf den röntgenographischen Nachweis dieses Strukturtyps für $Co(C_5H_5BMe)_2$ [8], zum anderen auf die weitreichende Analogie zwischen (Cyclopentadienyl)metall- und entsprechenden (Borinato)metall-Komplexen [2] und die allgemeinen Charakteristika der Metall–Ligand-Bindung in Bis(borinato)metall-Komplexen von 3*d*-Metallen [9]. Damit sind nun Bis(borinato)metall-Komplexe von V, Cr [10], Fe [11,4], Ru [5], Os [5] und Co [12], nicht jedoch von Mn und Ni bekannt.

Die Verbindungen I sind weniger luftempfindlich als $V(C_5H_5)_2$, obwohl sie in Lösung durch Luft augenblicklich zerstört werden. Die Methyl-Verbindung Ia ist mithilfe der Cyclovoltammetrie näher untersucht worden [13]. In Übereinstimmung mit allgemeinen Regeln lässt sich Ia nur bei sehr viel anodischerem Potential als $V(C_5H_5)_2$ unter irreversibler Zersetzung oxidieren, während eine reversible Reduktion zum Anion $[Ia]^-$ vergleichsweise leicht erfolgt [13].

(Borinato)tetracarbonylvanadium-Komplexe (IIa,IIb)

Die Halbsandwich-Komplexe II lassen sich in Anlehnung an eine literaturbekannte, für kleinen Masstab gut geeignete Synthese von $V(CO)_4(C_5H_5)$ [14] aus Alkalimetall-borinaten, Hexacarbonylvanadat (als käufliches $[Na\{O(CH_2CH_2OCH_3)_2\}_2][V(CO)_6]$) und Quecksilber(II)-chlorid gemäss Gl. 2 erhalten. Dabei werden intermediär und NMR-spektroskopisch sauber (Borinato)quecksilberchloride $(C_5H_5BR)HgCl$ gebildet, die jedoch beim Versuch der Isolierung in unlösliche Pulver übergehen.





(II)

(R = Me, Ph)

Die Tetracarbonyl-Verbindungen II sind orangerote bis rote kristalline Substanzen, die sich nur unter Verlusten sublimieren lassen und in Lösung im Gegensatz zu $V(CO)_4(C_5H_5)$ recht licht- und luftempfindlich sind. Ihre ^1H- und ^{11}B-NMR-Daten belegen eine (η^6-Borinato)vanadium-Bindung. Die IR-Spektren im ν(CO)-Bereich gleichen im Typus den Spektren von Monosubstitutionsderivaten von $V(CO)_4(C_5H_5)$ [15,16] und zeigen die für (Borinato)carbonylmetall-Verbindungen typische Erhöhung der ν(CO)-Frequenzen ($V(CO)_4(C_5H_4Me)$ in Hexan: 2027m, 1948w, 1930s cm^{-1} [16]; IIa in Pentan: 2035m, 1973w, 1945s cm^{-1}; IIb in Pentan: 2037m, 1977w, 1945s cm^{-1}). Um die Konformation der $V(CO)_4$-Gruppe zu bestimmen, wurde von IIa eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Strukturbestimmung von IIa

$V(CO)_4(C_5H_5BMe)$ (IIa); Mol.-Masse: 253.92 g mol^{-1}; orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), *a* 1397.0(2), *b* 1276.0(1), *c* 1294.5(2) pm; $Z = 8$; *U* 2.3075(9) nm^3; $d_{röntg.}$ 1.462 g cm^{-3}; Absorptionskoeffizient für Mo-K_α-Strahlung μ 9.037 cm^{-1}.

Ein annähernd würfelförmiger Kristall der Kantenlänge 0.2 mm wurde mit monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm) bei Raumtemperatur vermessen. Im Messbereich $1 < \theta < 30°$ wurden insgesamt 1396 unabhängige Reflexe registriert, von denen 772 mit $I > 3.0\,\sigma(I)$ bei der Lösung und Verfeinerung der Struktur berücksichtigt wurden. Die Messung wurde mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Firma Enraf-Nonius, Delft, Niederlande) vorgenommen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden. Sämtliche Rechnungen wurden an einem PDP 11/45-Rechner (Digital Equipment

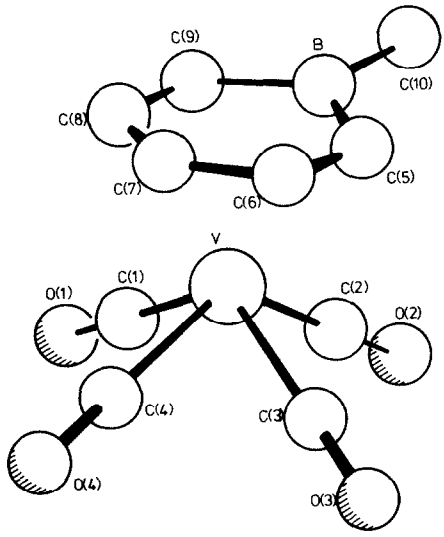


Fig. 1. Die Geometrie von IIa.

Corporation) mit dem SDP-Programmsystem [17] ausgeführt. Die Lösung der Struktur erfolgte mithilfe der Schweratom-Methode. Die Wasserstoff-Atome wurden an berechneten Lagen (d(C–H) 95 pm) eingesetzt und isotrop verfeinert. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix führte zu $R_{\text{gew.}} = 0.036$, wobei Einheitsgewichte gewählt wurden.

Beschreibung der Struktur von IIa

Im Kristall von IIa liegen isolierte Moleküle vor. Diese werden durch Van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Figur 1 gibt eine Ansicht des Moleküls wieder, aus der auch die kristallographische Numerierung der Atome ersichtlich wird. Figur 2

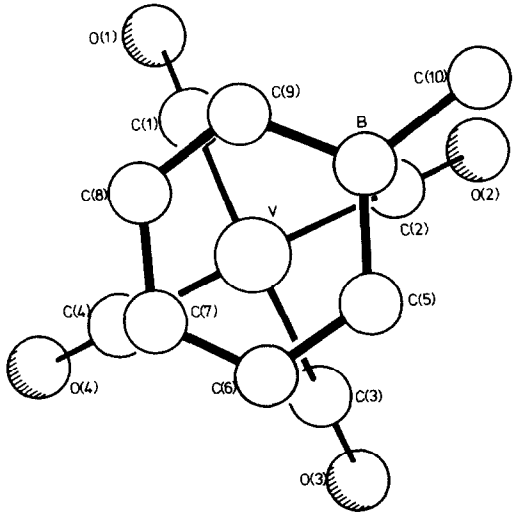


Fig. 2. Die Rotationsstellung der $V(CO)_4$-Gruppierung in IIa.

TABELLE 1

DIE ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURKOEFFIZIENTEN [a] VON IIa

Lageparameter	x	y	z		x	y	z
V	0.07852(8)	0.21526(8)	0.20628(7)				
C(1)	0.0392(5)	0.1039(5)	0.2978(5)	O(1)	0.0162(5)	0.0364(4)	0.3510(4)
C(2)	0.1948(5)	0.1727(5)	0.2758(5)	O(2)	0.2627(4)	0.1493(5)	0.3195(4)
C(3)	0.1255(6)	0.3426(5)	0.2675(5)	O(3)	0.1526(5)	0.4190(4)	0.3039(4)
C(4)	−0.0297(5)	0.2740(5)	0.2782(5)	O(4)	−0.0942(4)	0.3096(4)	0.3199(4)
C(5)	0.1659(6)	0.2491(6)	0.0561(6)	H(5)	0.211(3)	0.291(4)	0.059(4)
C(6)	0.0805(6)	0.3035(5)	0.0517(5)	H(6)	0.088(5)	0.372(5)	0.052(5)
C(7)	−0.0043(5)	0.2538(7)	0.0607(5)	H(7)	−0.054(3)	0.267(4)	0.063(4)
C(8)	−0.0096(5)	0.1444(6)	0.0760(5)	H(8)	−0.059(4)	0.115(4)	0.085(4)
C(9)	0.0723(6)	0.0851(5)	0.0783(5)	H(9)	0.072(4)	0.018(5)	0.094(4)
C(10)	0.2646(7)	0.0639(8)	0.0572(7)	H(101)	0.310(5)	0.103(6)	0.065(6)
B	0.1696(7)	0.1316(7)	0.0623(6)	H(102)	0.268(5)	0.045(5)	−0.011(5)
				H(103)	0.264(9)	0.002(10)	0.107(8)

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}		B
V	4.72(4)	3.61(3)	2.58(3)	−0.33(6)	−0.34(6)	−0.24(5)	H(5)	3(1)
C(1)	6.7(4)	4.6(3)	3.7(3)	−1.5(3)	0.3(3)	−0.9(3)	H(6)	7(2)
C(2)	5.8(4)	6.0(3)	3.0(3)	0.1(3)	−0.1(3)	1.0(3)	H(7)	4(1)
C(3)	7.9(4)	4.9(3)	3.5(3)	−0.3(3)	−1.1(3)	−0.1(3)	H(8)	8(2)
C(4)	5.7(3)	5.2(3)	4.2(3)	0.2(3)	−0.3(3)	−0.8(3)	H(9)	6(2)
C(5)	8.0(4)	5.1(3)	2.8(3)	−1.6(4)	0.2(3)	−0.1(3)	H(101)	8(2)
C(6)	9.9(5)	5.1(3)	3.2(2)	1.9(5)	−1.2(4)	0.1(3)	H(102)	9(2)
C(7)	6.6(4)	10.7(5)	3.1(3)	4.0(4)	−2.0(3)	−1.1(4)	H(103)	22(4)
C(8)	5.6(4)	8.3(5)	3.6(3)	−1.0(4)	0.0(3)	−2.2(3)		
C(9)	7.5(4)	4.0(3)	3.6(3)	−0.9(4)	−0.2(4)	−1.5(2)		
C(10)	7.1(5)	11.6(7)	6.4(4)	2.0(5)	0.9(5)	−2.4(5)		
B	6.2(5)	5.1(4)	3.1(3)	0.1(4)	−0.4(4)	−0.7(3)		
O(1)	12.1(4)	6.0(3)	5.7(3)	−3.7(3)	0.9(3)	1.1(2)		
O(2)	7.1(3)	10.5(4)	5.7(3)	1.9(3)	−2.2(3)	0.4(3)		
O(3)	14.4(4)	5.4(2)	5.8(3)	−3.0(3)	−1.4(4)	−0.9(3)		
O(4)	6.7(3)	9.3(3)	6.9(3)	1.7(3)	1.1(3)	−2.2(3)		

[a] Die Temperaturfaktoren B_{ij} sind wie folgt definiert: $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2B^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$; B_{ij} in 10^4 pm^2.

zeigt die Rotationsstellung des $V(CO)_4$-Teils relativ zum Borabenzol-Ring. Die Atomkoordinaten des Moleküls IIa sind in Tabelle 1, Bindungslängen und Bindungswinkel in Tabelle 2 und Diederwinkel zwischen wichtigen Ebenen in Tabelle 3 aufgeführt. Das Molekül besteht aus einem (1-Methylborinato)-Liganden und einem $V(CO)_4$-Fragment.

Das $V(CO)_4$-Fragment zeigt fast ungestörte C_{4v}-Symmetrie mit praktisch linearen V(CO)-Gruppen; nur wenige Abweichungen hiervon (z.B. bezüglich der Symmetrie der Unterschied der Winkel C(3)–V–C(4) 74.9(3) und C(4)–V–C(1) 76.5(3)° und bezüglich der Linearität der Winkel V–C(2)–O(2) 177.9(5)°) sind bei Anwendung des 3σ-Kriteriums signifikant. Die Geometrie des $V(CO)_4$-Fragments ist für IIa übrigens wesentlich genauer bestimmt als in der entsprechenden Cyclopentadienyl-Verbindung $V(CO)_4(C_5H_5)$, wo Fehlordnung der Ringe vorliegt [18]. Eine theoretische Analyse der Bindungsverhältnisse in $V(CO)_4(C_5H_5)$ zeigt, dass die C_{4v}-Geo-

TABELLE 2

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON IIa

V–C(1)	193.0(6)	C(1)–O(1)	114.8(6)
V–C(2)	193.4(6)	C(2)–O(2)	114.4(6)
V–C(3)	192.4(6)	C(3)–O(3)	114.6(6)
V–C(4)	192.7(6)	C(4)–O(4)	114.5(6)
V–C(5)	233.6(7)	B–C(5)	150.1(10)
V–C(6)	229.6(6)	B–C(10)	158.5(13)
V–C(7)	226.5(7)	B–C(9)	149.9(11)
V–C(8)	227.5(7)	C(5)–C(6)	138.3(12)
V–C(9)	234.7(6)	C(6)–C(7)	134.8(12)
V–(B)	249.6(8)	C(7)–C(8)	141.2(12)
		C(8)–C(9)	137.2(11)
V–C(1)–O(1)	178.8(5)	C(1)–V–C(2)	75.3(3)
V–C(2)–O(2)	177.9(5)	C(2)–V–C(3)	76.1(3)
V–C(3)–O(3)	179.3(6)	C(3)–V–C(4)	74.9(3)
V–C(4)–O(4)	179.2(5)	C(4)–V–C(1)	76.5(3)
C(1)–V–C(3)	117.8(2)	C(2)–V–C(4)	122.9(2)
B–C(5)–C(6)	122.3(8)	C(8)–C(9)–B	122.3(7)
C(5)–C(6)–C(7)	121.2(7)	C(9)–B–C(5)	111.8(7)
C(6)–C(7)–C(8)	121.5(8)	C(9)–B–C(10)	123.4(8)
C(7)–C(8)–C(9)	120.3(9)	C(5)–B–C(10)	124.8(9)

metrie der $V(CO)_4$-Gruppe energetisch günstiger ist als denkbare Alternativen [19].

Der (C_5H_5BMe)-Ligand zeigt das von $Co(C_5H_5BMe)_2$ [8] und *cis*-$[Fe_2(\mu\text{-}CO)_2(CO)_2(C_5H_5BMe)_2]$(*Fe–Fe*) [20] bekannte Strukturmuster. Die Ring-C-Atome liegen in einer Ebene (grösste Abweichung 1.5 ± 0.7 ppm für C(8)) und die Borylen-Gruppe ist gegen diese Ebene um 6.5° vom Metall weg abgewinkelt. Auch die C–C- und C–B-Abstände folgen dem bekannten Muster.

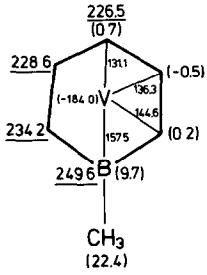
Die Verknüpfung des V-Atoms mit dem Borabenzol-Ring wird am deutlichsten aus einer Projektion der beteiligten Atome in die Ebene der Ring-C-Atome ersichtlich (Fig. 3). Wie in den früheren Vergleichsstrukturen [8,20] ist das Metall-Atom stärker an C(6), C(7) und C(8) als an C(5), C(9) und B gebunden. Diese azentrische Bindung (slip distortion) findet sich stets in unsymmetrischen, heterocyclischen Liganden und ist an einigen verwandten Systemen in einzelnen theoretisch analysiert worden [21].

Für die Rotationsstellung des $V(CO)_4$-Fragments relativ zum Borabenzol-Ring gibt es zwei ausgezeichnete Konformationen A und B (Fig. 4), bei denen CO-Grup-

TABELLE 3

DEFINITION EINIGER BESTER EBENEN UND WINKEL (°) ZWISCHEN DEN EBENEN IN IIa

Ebene A [C(5) · · · C(9)]	∠(A,B)	6.5
Ebene B [C(5), B, C(9)]	∠(D,E)	89.1
Ebene C [B, V, C(7)]	∠(C,D)	78.7
Ebene D [O(1), C(1), V, C(3), O(3)]	∠(C,E)	10.4
Ebene E [O(2), C(2), V, C(4), O(4)]	∠(A,F)	1.5
Ebene F [C(1) · · · C(4)]	∠(A,G)	1.2
Ebene G [O(1) · · · O(4)]	∠(F,G)	0.5



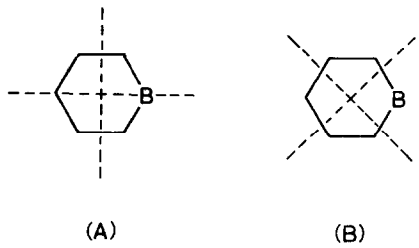


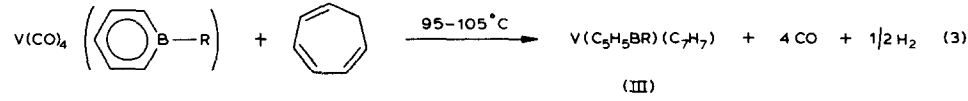
Fig. 3. Die Lage des Vanadium-Atoms, bezogen auf die beste Ebene durch die Ring-C-Atome. Die unterstrichenen Zahlen geben den Abstand der Atome vom Vanadium-Atom an, die eingeklammerten Zahlen sind die Abstände von der Bezugsebene, die übrigen Zahlen geben die Projektion der Bindungslängen auf die Bezugsebene (pm).

Fig. 4. Die Konformationen A und B von IIa.

pen (Fall A) bzw. eine Winkelhalbierende zwischen CO-Gruppen (Fall B) in der Molekülspiegelebene liegen. Experimentell findet man im Kristall eine Konformation nahe A, bei der die $V(CO)_4$-Gruppe um 10.4° relativ zu Konformation A gedreht ist. Es liegt also nahe anzunehmen, dass im freien Molekül A die Grundzustandskonformation ist. Die Barriere der internen Rotation sollte niedrig sein, einmal weil der Gegenligand cyclisch konjugiert ist, zum andern weil das Torsionspotential vierzählige (also hohe) Symmetrie besitzt. Die im Kristall vorliegende Verdrehung der $V(CO)_4$-Gruppe unter Aufhebung der C_s-Symmetrie des Moleküls wird dann durch die unsymmetrische Umgebung des Moleküls im Gitter bewirkt.

(Borinato)(cycloheptatrienyl)vanadium-Komplexe (IIIa,IIIb)

$V(CO)_4(C_5H_5)$ reagiert mit Cycloheptatrien zu der paramagnetischen Sandwich-Verbindung $V(C_5H_5)(C_7H_7)$ [22,23]. Da die Carbonyl-Komplexe II eine vergleichsweise viel grössere Neigung zu thermischer Decarbonylierung zeigen, ist es verständlich, dass sie gemäss Gl. 3 mit Cycloheptatrien die analogen Sandwich-Komplexe III leichter und mit besseren Ausbeuten liefern.



Die gemischten Sandwich-Komplexe III sind rotviolette, kristalline, paramagnetische Substanzen mit einem ungepaarten Elektron. Suszeptibilitätsmessungen nach der Faraday-Methode bei 4–300 K ergaben Curie-Weiss-Verhalten für IIIa oberhalb 10 K mit $\mu_{eff.}$ 1.69 BM und θ −3 K und für IIIb oberhalb 16 K mit $\mu_{eff.}$ 1.72 BM und θ −3 K. Für $V(C_5H_5)(C_7H_7)$ wird in der Literatur $\mu_{eff.}$ 1.69 BM angegeben [22]. Dass die Komplexe III Sandwich-Struktur haben, war aus dem Bezug zu $V(C_5H_5)(C_7H_7)$, dessen Struktur röntgenographisch gesichert ist [24], zu erwarten und ist von uns für IIIa durch eine vorläufige Röntgenstrukturanalyse auch nachgewiesen worden [25] *.

Chemisch unterscheiden sich die Komplexe III von $V(C_5H_5)(C_7H_7)$ erwar-

* Daten sind auf Anforderung erhältlich.

tungsgemäss durch ihre geringere Oxidationsempfindlichkeit, was sich bereits durch ihre geringe Luftempfindlichkeit zu erkennen gibt. Während $V(C_5H_5)(C_7H_7)$ elektrochemisch bei $E_{1/2}$ 190 mV gg. GKE in Acetonitril reversibel oxidiert wird [26], gelingt die Oxidation von IIIb erst bei $E_{1/2}$ 580 mV gg. GKE in Acetonitril und führt zu irreversibler Zersetzung; nur bei Spannungsgeschwindigkeiten > 100 mV s^{-1} ist die Rückreduktion gut zu beobachten.

Experimentelles

Alle Versuche wurden mithilfe der üblichen Schlenktechnik und mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von O_2-Spuren befreit.

1. Bis(1-methylborinato)vanadium (Ia)

Man unterwirft 480 mg (1.99 mmol) $Co(C_5H_5BMe)_2$ [12] in 50 ml Acetonitril dem Cyanid-Abbau [5] und filtriert zu 208 mg (1.32 mmol) VCl_3 [27]. Die Acetonitril-Lösung wird sofort rot. Man rührt noch 24 h bei Raumtemp., zieht das Solvens im Vakuum ab, nimmt in 50 ml Ether auf und filtriert durch eine 3 cm-Schicht von Al_2O_3 (4% H_2O). Abziehen des Ethers im Vakuum, Sublimation im Hochvakuum (10^{-6} bar) gegen einen Kühlfinger, Kristallisation aus 20ml Pentan bei −78°C und erneute Sublimation liefert 215 mg (0.92 mmol, 70% bezogen auf VCl_3) rotbraune, analysenreine Kristalle; Schmp. 57–58°C, Zers. > 300°C, sehr gut löslich in Ether, löslich in Pentan, vor allem in Lösung sehr luftempfindlich. Gef.: C, 61.80; H, 6.82; $C_{12}H_{16}B_2V$ ber.: C, 61.91; H, 6.93%.

Massenspektrum (70 eV): *m/e* ($I_{rel.}$) 233(100; M^+), 231(65; $M-H_2$), 229(26; $M-2H_2$), 215(14; $231-CH_4$), 205(18; $231-C_2H_2$), 193(30; $M-CH_3BCH_2$), 127(10; $V(C_5H_5B^+)$), 116(35; $V(C_5H_5)^+$), 51(12; V^+).

2. Bis(1-phenylborinato)vanadium (Ib)

Man unterwirft 730 mg (2.00 mmol) $Co(C_5H_5BPh)_2$ [12] in 50 ml Acetonitril dem Cyanid-Abbau [5] und filtriert zu 210 mg (1.34 mmol) VCl_3 [27]. Die Acetonitril-Lösung ist zunächst olivgrün und wird nach kurzer Zeit rotbraun. Man rührt noch 24 h bei Raumtemp., zieht das Solvens im Vakuum ab, nimmt in 70 ml Ether auf und filtriert durch eine 3 cm-Schicht von Al_2O_3 (4% H_2O). Einengen des Filtrats auf etwa 20 ml, Überschichten mit 20 ml Pentan und Kristallisation bei −78°C liefert 354 mg (0.99 mmol, 74% bezogen auf VCl_3) braunrote Kristalle, denen hartnäckig ein organisches Öl anhaftet. Zur Analyse wird in einem Sublimationsrohr dreimal sublimiert (10^{-6} bar, 100°C); Schmp. 133–134°C, Zers. > 350°C, gut löslich in Ether, wenig löslich in Pentan, vor allem in Lösung sehr luftempfindlich. Gef.: C, 73.82; H, 5.70; $C_{22}H_{20}B_2V$ ber.: C, 74.02; H, 5.65%.

Massenspektrum (70 eV): *m/e* ($I_{rel.}$) 357(42; M^+), 355(21; $M-H_2$), 153(38; $C_5H_5BPh^+$), 151(19; $153-H_2$), 150(19; $C_{11}H_7B^+$), 127(19; $153-C_2H_2$ und $V(C_5H_5B)^+$), 116(17; $V(C_5H_5)^+$), 101(16; $127-C_2H_2$), 89(18; $C_6H_6B^+$), 76(100; $C_5H_5B^+$), 51(33; V^+).

3. Tetracarbonyl(1-methylborinato)vanadium (IIa)

Zu Natrium-[1-methylborinat], erhalten aus 619 mg (2.56 mmol) $Co(C_5H_5BMe)_2$ [12] durch Cyanid-Abbau [5], Filtration und anschliessendes Abziehen des Solvens,

gibt man 150 ml Ether, dann unter Rühren bei Raumtemp. 1.45 g (5.34 mmol) $HgCl_2$ in 60 ml Ether und weiter tropfenweise eine Lösung von 2.88 g (5.65 mmol) käufliches $[Na\{O(CH_2CH_2OCH_3)_2\}_2][V(CO)_6]$ in 250 ml Ether; dabei und bei der folgenden Aufarbeitung ist Lichteinwirkung zu vermeiden. Innerhalb von 1.5 h werden ca. 450 ml Gas freigesetzt. Das Reaktionsgemisch wird durch Seesand filtriert, fünfmal mit ca. 150 ml 2.5 proz. Salzsäure gewaschen und durch eine 8 cm-Schicht von Al_2O_3 (4% H_2O) filtriert. Dann bläst man den Ether bei Raumtemp. mithilfe eines kräftigen Stickstoffstroms bis zur Sättigung ab. Langsames Kühlen bis $-78°C$ liefert 790 mg (3.11 mmol, 61% bezogen auf $Co(C_5H_5BMe)_2$ tieforangefarbene Kristalle; Schmp. 58°C, Zers. in Substanz unter Gasentwicklung > 100°C, gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in Lösung licht- und luftempfindlich. Gef.: C, 47.21; H, 3.24; $C_{10}H_8BO_4V$ ber.: C, 47.30; H, 3.18%.

Massenspektrum (70 eV): *m/e* ($I_{rel.}$) 254 (18; M^+), 226(19: $M-CO$), 198(31; $M-2CO$), 170(65; $M-3CO$), 142(100; $M-4CO$), 100(22; ?), 89(30; $C_6H_6B^+$), 77(20; $C_6H_5^+$ (kein B)), 51(84; V^+). ^{1}H-NMR-Spektrum (δ-Werte (ppm), Aceton-d_6, 270 MHz, int. TMS): 6.10 m (3-H, 4-H, 5-H), 5.15 dd (2-H, 6-H), J_{23} 9.0, $J_{24} \approx 2$ Hz; 0.52 s (CH_3). ^{11}B-NMR-Spektrum (C_6D_6): δ 28.7 ppm gg. ext. $BF_3 \cdot OEt_2$.

4. Tetracarbonyl(1-phenylborinato)vanadium (IIb)

Man setzt wie unter 3. 758 mg (2.02 mmol) $Co(C_5H_5BPh)_2$ [12], 1.20 g (4.42 mmol) $HgCl_2$ und 2.35 g (4.61 mmol) $[Na\{O(CH_2CH_2OCH_3)_2\}_2][V(CO)_6]$ um und erhält 615 mg (2.08 mmol, 47% bezogen auf $Co(C_5H_5BPh)_2$) rote Kristalle; Schmp. 103°C (beginnende Zers. unter Gasentwicklung), gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in Lösung licht- und luftempfindlich. Gef.: C, 56.87; H, 3.24; $C_{15}H_{10}BO_4V$ ber.: C, 57.02; H, 3.19%.

Massenspektrum (70 eV): *m/e* ($I_{rel.}$) 316(9; M^+), 288(15; $M-CO$), 260(26; $M-2CO$), 232(22; $M-3CO$), 204(100; $M-4CO$), 178(21; $204-C_2H_2$), 152(20; $178-C_2H_2$), 116(41; $V(C_5H_5)^+$), 105(15; $C_7H_6Me^+$ (kein B)), 57(16: ?), 51(15; V^+). ^{1}H-NMR-Spektrum (δ-Werte (ppm), Aceton-d_6, 270 MHz, int. TMS): 7.84 m ($2H_o$), 7.37 m ($2H_m$, H_p); 6.29 m (3-H, 4-H, 5-H), 5.72 dd (2-H, 6-H), J_{23} 9.0, $J_{24} \approx 2$ Hz. ^{11}B-NMR-Spektrum (Aceton-d_6): δ 26.0 ppm gg. ext. $BF_3 \cdot OEt_2$.

5. (Borinato)quecksilberchloride

Bei der Umsetzung von Natrium-(1-methylborinat) oder Natrium-(1-phenylborinat) [5] mit $HgCl_2$ in CD_3CN beobachtet man die Bildung eines weissen Feststoffs (NaCl). Die Lösung zeigt ein einfaches ^{1}H-NMR-Spektrum, wenn $HgCl_2$ im Überschuss eingesetzt wird, wenn also in Lösung nur noch (Borinato)quecksilberchloride, $(RBC_5H_5)HgCl$ mit R = Me, Ph, neben $HgCl_2$ vorliegen. Diese Verbindungen werden ganz analog auch aus Thalliumborinaten, $Tl(C_5H_5BR)$ mit R = Me, Ph [28], mit $HgCl_2$ erhalten.

(a) (1-Methylborinato)quecksilberchlorid. ^{1}H-NMR-Spektrum (δ-Werte (ppm); CD_3CN, 270 MHz, int. TMS): 7.36 dd (3-H, 5-H), 6.68 tt (4-H), 6.26 dd (2-H, 6-H), J_{23} 9.5, J_{34} 7.2, J_{24} 1.1 Hz; 0.43 s (CH_3); keine Veränderung zwischen -70 und $+45°C$. ^{11}B-NMR-Spektrum (CD_3CN, 50°C): δ 35.2 ppm gg. ext. $BF_3 \cdot OEt_2$.

(b) (1-Phenylborinato)quecksilberchlorid. ^{1}H-NMR-Spektrum (δ-Werte (ppm); CD_3CN, 270 MHz, int. TMS): 7.78 m ($2H_o$), 7.58 dd (3-H, 5-H), 7.33 m ($2H_m$, H_p), 6.85 d (2-H, 6-H), 6.82 t (4-H) (linke Triplettkomponente verdeckt), J_{23} 9.7, J_{34} 7.3, J_{24} 1.1 Hz. Zuordnung durch Entkoppelungsexperimente gesichert. ^{11}B-NMR-

Spektrum (CD_3CN, 50°C): δ 33.0 ppm gg. ext. $BF_3 \cdot OEt_2$. Zur Interpretation vergleiche man die ^1H-Spektren von $(C_5H_5)HgCl$ (δ 6.12 ppm bei Raumtemp.; 4.136 (1H), 6.1–7.0 ppm (4H) bei −113°C [29]).

6. (Cycloheptatrienyl)(1-methylborinato)vanadium (IIIa)

Eine Lösung von 127 mg (0.50 mmol) IIa in 15 ml Cycloheptatrien wird in einem 200 ml-Schlenkrohr 24 h auf 105°C erhitzt; dabei wird der Gasraum zwischendurch dreimal mit Stickstoff durchspült. Anschliessend zieht man das Cycloheptatrien bei Raumtemp. im Vakuum (20 mbar) ab und chromatographiert an Al_2O_3 (4% H_2O). Gegebenenfalls unumgesetztes IIa wird als orangefarbene Zone mit Pentan eluiert. Die zweite Zone wird mit CH_2Cl_2 als grünes Eluat erhalten und liefert durch Abziehen des CH_2Cl_2 und Kristallisation aus Pentan, zuletzt bei −78°C 84 mg (0.36 mmol, 72%) rotviolette Prismen; Schmp. 163°C (Zers.), löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, auch in Lösung nur wenig luftempfindlich. Gef.: C, 66.97; H, 6.57; $C_{13}H_{15}BV$ ber.: C, 67.01; H, 6.49%.

Massenspektrum (70 eV): *m/e* ($I_{rel.}$) 233(73; M^+), 156(23; M − Ph(?)), 129(17; $V(C_6H_6)^+$), 116(17; $V(C_5H_5)^+$), 92(40; $C_7H_8^+$ u. $C_5H_6BCH_3^+$), 91(100; $C_7H_7^+$ u. $C_5H_5BMe^+$); die einfachen Halbsandwich-Ionen entsprechend 142(9; $M - C_7H_7$ oder $M - C_5H_5BMe$) treten nur schwach in Erscheinung.

7. (Cycloheptatrienyl)(1-phenylborinato)vanadium (IIIb)

Eine Lösung von 170 mg (0.54 mmol) IIb in 17 ml Cycloheptatrien wird 12 h auf 95°C, dann weitere 6 h auf 105°C erhitzt und anschliessend bei Raumtemp. im Vakuum (20 mbar) vorsichtig zur Trockne gebracht. Chromatographie an Al_2O_3 (4% H_2O) mit Pentan/CH_2Cl_2-Gemisch (15/1) liefert in der ersten orangefarbenen Zone geringe Mengen von unumgesetztem IIb. Die zweite Zone wird grün eluiert und ergibt durch Einengen im Vakuum (20 mbar) bis zur Sättigung der Lösung und anschliessendes langsames Kühlen auf −78°C 110 mg (0.37 mmol, 69%) rotviolette Nadeln; Schmp. 135°C (Zers.), löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, auch in Lösung nur wenig luftempfindlich. Gef.: C, 73.01; H, 5.76; $C_{18}H_{17}BV$ ber.: C, 73.27; H, 5.81%.

Massenspektrum (70 eV): *m/e* ($I_{rel.}$) 295(100; M^+), 217(17; $M - C_6H_6$); 191(18; $217 - C_2H_2$), 165(15; $191 - C_2H_2$), 139(24; $165 - C_2H_2$), 116(33; $V(C_5H_5)^+$), 51(30; V^+); die einfachen Ligandenabspaltungen entsprechend 204 (8; $M - C_7H_7$) und 142(8; $M - C_5H_5BPh$) treten nur untergeordnet auf.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Lueken für die magnetischen Messungen nach der Faraday-Methode, Herrn Priv.-Doz. Dr. U. Kölle für die elektrochemischen Messungen und den Herren cand.chem. K.H. Phan und L. Ramacher für Mithilfe bei einigen präparativen Versuchen. Unsere Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie grosszügig gefördert.

Literatur

1 G.E. Herberich und D. Söhnen, J. Organomet. Chem., 254 (1983) 143.
2 G.E. Herberich, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsgb.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 381.
3 A.J. Ashe, III und P. Shu, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 1804.
4 A.J. Ashe, III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann und J. Bastide, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6865.

5 G.E. Herberich, H.J. Becker, K. Carsten, C. Engelke und W. Koch, Chem. Ber., 109 (1976) 2382.
6 K.R. Gordon und K.D. Warren, Inorg. Chem., 17 (1978) 987.
7 H. Leipfinger, Z. Naturforsch., B13 (1958) 53.
8 G. Huttner, B. Krieg und W. Gartzke, Chem. Ber., 105 (1972) 3424.
9 D.W. Clack und K.D. Warren, Inorg. Chem., 18 (1979) 513.
10 G.E. Herberich und W. Koch, Chem. Ber., 110 (1977) 816.
11 G.E. Herberich, H.J. Becker und G. Greiss, Chem. Ber., 107 (1974) 3780.
12 G.E. Herberich und G. Greiss, Chem. Ber., 105 (1972) 3413.
13 U. Koelle, J. Organomet. Chem., 157 (1978) 327.
14 R.P.M. Werner, A.H. Filbey und S.A. Manastyrskyj, Inorg. Chem., 3 (1964) 298.
15 G. Palyi und R.B. King, Inorg. Chim. Acta, 15 (1975) L23.
16 K. Hoffmann und E. Weiss, J. Organomet. Chem., 131 (1977) 273.
17 B.A. Frenz in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningveld und G.C. Bassi (Hrsg.), Computing in Crystallography, Delft University Press, Delft, 1978, S.64.
18 J.B. Wilford, A. Whitla und H.M. Powell, J. Organomet. Chem., 8 (1967) 495.
19 P. Kubáček, R. Hoffmann und Z. Havlas, Organometallics, 1 (1982) 180.
20 G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber., 107 (1974) 3786.
21 T.A. Albright und R. Hoffmann, Chem. Ber., 111 (1978) 1578.
22 R.B. King und F.G.A. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 5263.
23 R.B. King, in J.J. Eisch und R.B. King (Hrsg.), Organometallic Syntheses, Bd. 1, Academic Press, New York, 1965, S.140.
24 G. Engebretson und R.E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 481.
25 G.E. Herberich, B. Hessner, E. Raabe und D. Schmitz, unveröffentlicht.
26 W.M. Gulick und D.H. Geske, Inorg. Chem., 6 (1967) 1320.
27 H. Funk und W. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem., 295 (1958) 327.
28 G.E. Herberich, H.J. Becker und C. Engelke, J. Organomet. Chem., 153 (1978) 265.
29 P. West, M.C. Woodville und M.D. Rausch, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 5649.