

Metall—Bor-Verbindungen. III¹⁾**Über Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan—
Bor-Verbindungen**Von H. NÖTH und G. SCHMID²⁾*Professor E. Wiberg zum 65. Geburtstage am 3. Juni 1966 gewidmet***Inhaltsübersicht**

Nach kurzer Erörterung einiger Leitgedanken, die dem Aufbau kovalenter Bor—Metall-Bindungen in molekularen Verbindungen zugrunde liegen, wird die Synthese von $X_2B—Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3$ und $XB[Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3]_2$ ($X = C_6H_5, C_4H_9, Cl, NR_2, OCH_3$) beschrieben. Diese Verbindungen sind stabiler als die entsprechenden $Mn(CO)_5$ -Derivate, was wahrscheinlich auf Unterschieden in der Elektronendichte an den Manganatomen beruht. ¹¹B-kernresonanzspektroskopische Untersuchungen weisen auf eine Beteiligung der Metall-d-Elektronen an der Mangan—Bor-Bindung hin.

Summary

A hypothesis is presented on the formation of stable covalent metal boron bonds in molecular compounds, and the synthesis of $X_2B—Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3$ and $XB[Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3]_2$ ($X = C_6H_5, C_4H_9, Cl, NR_2, OCH_3$) is described. These compounds are more stable than the corresponding $Mn(CO)_5$ -derivatives. This is attributed to differences in the electron density at the manganese atom. ¹¹B—NMR studies are interpreted in terms of back-donation of metal d-electrons to the tervalent boron atom.

Einleitung

Niedermolekulare Verbindungen mit Metall-Bor- σ -Bindungen sind erst seit kurzem bekannt³⁻⁶⁾. Eine unserer Arbeitshypothesen haben wir bereits erläutert⁴⁾. Diese beschränkt sich jedoch zu sehr auf eine bestimmte Voraussetzung. Tatsächlich sind weit mehr Faktoren zu berücksichtigen. Man hat

¹⁾ II. Mitteilung: G. SCHMID u. H. NÖTH, Z. Naturforsch. **20b**, 1008 (1965).

²⁾ Teil der Dissertation G. SCHMID, Universität München, 1964.

³⁾ H. NÖTH u. G. SCHMID, Angew. Chem. **75**, 861 (1963).

⁴⁾ H. NÖTH u. G. SCHMID, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **5**, 109 (1966).

⁵⁾ D. F. SHRIVER, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3509 (1963).

⁶⁾ G. W. PARSHALL, J. Amer. chem. Soc. **86**, 361 (1964).

unseres Erachtens die folgenden Bindungstypen bei Metall—Bor-Verbindungen zu erwarten:

1. Eine koordinative Metall-Bor- σ -Bindung; das Metallatom muß durch eine entsprechende Ligandensphäre genügend basisch sein und über ein geeignetes freies Elektronenpaar verfügen. Beispiele dieser Art wurden vor kurzem in den Verbindungen $(C_6H_5)_2WH_2 \cdot BF_3$ ⁵⁾ und $Na[H_3BMn(CO)_5]$ ⁶⁾ bekannt. Das Boratom in diesen Verbindungen liegt wohl tetraedrisch hybridisiert vor. Die Stabilität gegenüber Disproportionierung scheint relativ groß zu sein; allgemeinere Stabilitätsregeln können jedoch erst nach Vorliegen eines größeren experimentellen Materials abgeleitet werden *).

2. Metall-Bor-Mehrzentrenbindungen; eine derartige Metall-Bor-Beziehung scheint möglich, wenn das Metallatom ein typisches Elektronenmangelement ist (Beryllium, Aluminium) oder aber ein Übergangselement niedriger Oxydationsstufe und niedriger formaler Koordinationszahl. Verbindungen dieses Typs sind unseres Wissens bisher unbekannt.

3. Eine ionogene Metall-Bor-Beziehung $M^+BX_2^-$; wenn das p_z -Orbital des Boratoms in Wechselwirkung mit besetzten Ligandenorbitalen der Atome oder Gruppen X treten kann und die Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Metall und der BX_2 -Gruppe beträchtlich ist, könnte dieser Bindungstyp auftreten. Versuche zur Darstellung eines $KB[N(CH_3)_2]_2$ ⁷⁾ verliefen allerdings negativ.

4. Eine kovalente Metall-Bor-Bindung; folgende Beiträge sind zu ihrer Stabilisierung denkbar:

a) Wenn das p_z -Orbital am trigonal planaren Boratom in Verbindungen X_2B-M (M = Metall oder metallhaltige Gruppe) durch „back donation“ vom Liganden X beansprucht wird und das Metallatom M koordinativ abgesättigt ist.

b) Wenn das Metallatom über „freie“ Elektronenpaare z. B. d-Elektronenpaare verfügt, die durch Wechselwirkung mit dem Bor- p_z -Orbital dieses bindungsmäßig beanspruchen und so die Metall-Bor- σ -Bindung verfestigen.

Das in Abschn. 4a) angeführte Prinzip ließ sich durch Isolierung von $[(CH_3)_2N]_2B-SnR_3$ ⁸⁾ und $[(CH_3)_2N]_2B-Mn(CO)_5$ ⁴⁾ realisieren. Die ¹¹B-kernresonanzspektroskopische Untersuchung an der Mangan-Verbindung und an $[(CH_3)_2N]_2B-Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3$ legt nahe, daß dem Stabilisierungsprinzip 4b) ebenfalls Bedeutung zuzumessen ist⁴⁾. Die nachfolgend beschriebene Untersuchung wurde ausgeführt, um die Arbeitshypothese 4b) weiter zu überprüfen.

*) Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. M. P. JOHNSON u. D. F. SHRIVER, J. Amer. chem. Soc. **88**, 301 (1966).

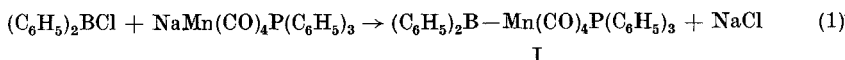
7) A. G. MASSEY u. N. R. THOMPSON, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 175 (1963).

8) H. NÖTH u. K. H. HERMANNSDÖRFER, Angew. Chem. **76**, 377 (1964).

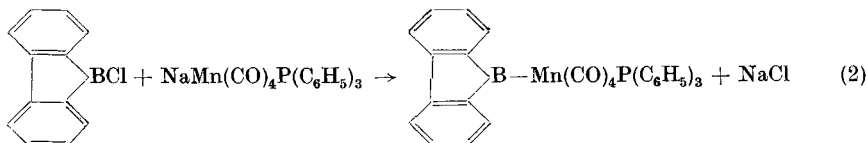
Darstellung

Die bei der Gewinnung von Bis(dimethylamino)-Derivaten $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{CO}, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) erfolgreiche Umsetzung von entsprechenden Borchloriden mit den Natrium-carbonylomanganaten ($-\text{I}$)⁹⁾ läßt sich auf eine Vielzahl weiterer Bor-Derivate übertragen. Sie stellt im Falle des $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ein generell anwendbares Verfahren dar.

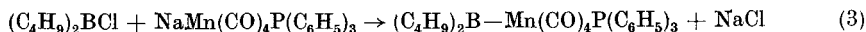
Die Einwirkung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ auf $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ lieferte kein $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5^{2)}$, jedoch resultiert ein Triphenylphosphin-tetracarbonylomangan-bordiphenyl in 60–70proz. Ausbeute nach (1) in Äther.



Analog läßt sich ein Triphenylphosphin-tetracarbonylomangan-9-borafluoren in goldgelben Kristallen und in 52proz. Ausbeute gewinnen.



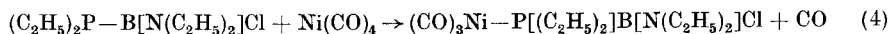
Hingegen sinkt die Ausbeute an Mangan-Bor-Verbindung beim Versuch, ein Triphenylphosphin-tetracarbonylomangan-bordibutyl nach (3) zu synthetisieren.



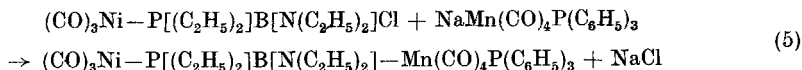
Die gelbe Verbindung fällt in nur 33proz. Ausbeute an. Allerdings wurden keine Versuche zur Optimalisierung der Ausbeute unternommen. Immerhin ist diese Verbindung im Gegensatz zu $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5^{2)}$ isolierbar.

Ganz allgemein scheint die Substitution des Chloratoms in einem Borchlorid XYBCl durch den $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Rest glatt zu verlaufen. Dies zeigen nicht nur die vorhin erwähnten Umsetzungen sowie die Synthese eines $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{3)}$, sondern auch das nachfolgende, etwas kompliziertere Beispiel.

Diäthylphosphino-diäthylamino-borchlorid¹⁶⁾ entbindet aus Nickelcarbonyl bei der Umsetzung nach (4) bei Raumtemperatur ein Mol CO.



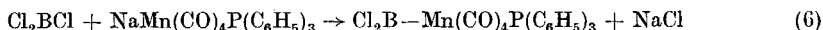
Das Chloratom des resultierenden flüssigen, leicht gelb gefärbten, substituierten Nickelcarbonyls bleibt reaktionsfähig und läßt sich leicht durch den $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Rest nach (5) ersetzen.



⁹⁾ W. HIEBER u. G. WAGNER, Z. Naturforsch. 13 b, 344 (1958).

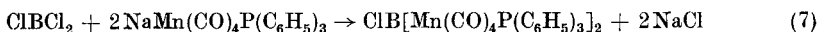
Diese hellrote Bor-Mangan-Verbindung enthält ein $\text{Ni}-\text{P}-\text{B}-\text{Mn}-\text{P}$ -Skelett und fällt kristallin in etwa 60proz. Ausbeute an.

Während bislang die Synthese eines $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ mißlang, überrascht die glatt nach (6) verlaufende, zum Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan-bordichlorid führende Umsetzung.



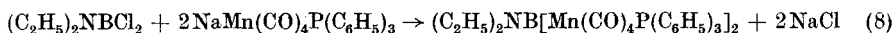
II

Das weitere Studium der Einwirkung von BCl_3 auf $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ergab, daß nicht nur ein Chloratom des Borchlorids, sondern sogar zwei ohne weiteres durch diesen Mangancarbonylrest vertreten werden. Gemäß (7) erhält man gelbes Bis(triphenylphosphin-tetracarbonylmangan)-borchlorid.



Bei Versuchen, auch das letzte Cl-Atom in BCl_3 zu substituieren, wurden neben $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ weitere, nicht eindeutig charakterisierte Produkte erhalten. Die Frage der Existenz eines $\text{B}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ ist somit noch offen.

Daß hingegen zwei Chloratome an Borchloriden leicht durch den $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Rest substituierbar sind, zeigt auch die nach (8) verlaufende Umsetzung von Diäthylamino-bordichlorid.



Allgemeine Eigenschaften

Alle oben erwähnten Mangan-Bor-Verbindungen sind mehr oder minder feuchtigkeits- und oxydationsempfindlich. Oxydationsmittel wie Brom oder Ag^+ greifen unter Spaltung der $\text{B}-\text{Mn}$ -Bindung leicht an. In Benzol lösen sich die Verbindungen monomer. Einige ihrer physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Physikalische Eigenschaften
einiger Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan-Bor-Verbindungen

Verbindung	Farbe	Schmp.	Mol.-Gew.		μ [D]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	gelb	120	ber.: 594,3	gef.: 596	4,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	goldgelb	140 (Zers.)			
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	gelb	100 (Zers.)	ber.: 554,3	gef.: 536	
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	zitronengelb	110–120 (Zers.)	ber.: 510,9	gef.: 507	
$\text{ClB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	gelb	110 (Zers.)	ber.: 904,8	gef.: 875	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$	gelb	120 (Zers.)	ber.: 941,5	gef.: 920	

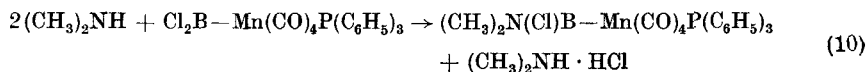
Die Verbindungen sind in Petroläther und CCl_4 schwer, in Benzol und Äther gut bis mäßig gut löslich. Bestes Lösungsmittel ist Tetrahydrofuran.

Chemische Eigenschaften von Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan-borchlorid

Die chemischen Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen studierten wir näher am $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (II). Es erweist sich gegenüber hydrolytischen Einflüssen als relativ stabil: so erfordert der Aufschluß zur Chloridanalyse längeres Kochen (etwa 1 Stunde) mit 2n NaOH, was nur teilweise mit dem hydrophoben Charakter der Verbindung zusammenhängt. Die Reaktivität der B—Cl-Bindung einer Lösung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ist jedoch größer: überschüssiges Natriummethylat überführt sie, gelöst in Äther, in das Dimethoxyderivat nach Gl. (9), dessen Bor-Mangan-Bindung gegen siedendes Methanol beständig ist.



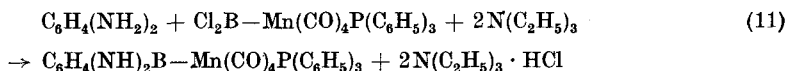
Auch bei der Dimethylaminolyse bleibt die Bor-Mangan-Bindung unangegriffen. Die partielle Dimethylaminolyse führt gemäß (10)



zum Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan-dimethylamino-borchlorid.

Die bei 135—140 °C schmelzende Verbindung zeigt, wie viele gemischte Dimethylaminoborane $(\text{CH}_3)_2\text{NBX}$ keine Neigung zur Symmetrisierung in $(\text{CH}_3)_2\text{NBX}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NBX}_2$.

Als Beispiel einer vollständigen Aminolyse von II diene die Reaktion mit o-Phenylendiamin in Gegenwart äquimolarer Mengen Triäthylamin. Das dabei in 77proz. Ausbeute entstehende B-Triphenylphosphintetracarbonylmangan-benzo-1,3,2-diaza-borolidin zersetzt sich ab 90 °C unter Schwarzfärbung und schmilzt bei 120—125 °C.



Versuche zur Hydrierung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zu $\text{H}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mittels LiBH_4 oder LiH verliefen erfolglos. Bei der LiBH_4 -Umsetzung entsteht zwar LiCl in praktisch quantitativer Ausbeute. Statt des erwarteten $\text{H}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ isolierten wir jedoch unter unseren Versuchsbedingungen nur $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Möglicherweise ist das erwartete Hydrid instabil und zerfällt in das Mangancarbonyl und ein noch unbekanntes Borhydrid bzw. Borhydrid-Derivat.

Diskussion der Bindungsverhältnisse

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß das Boratom in Mangan-Bor-Verbindungen auch Gruppen tragen kann, die nicht zur „back donation“ befähigt sind, wie z. B. die Butylgruppe. Danach scheint das eingangs erwähnte Prinzip 4a) nur bedingt gültig, nämlich dann, wenn das Metallatom z. T. im Sinne von 4b) wirken kann wie etwa bei den $(\text{CO})_5\text{MnBX}_2$ -

Verbindungen. Wenn sich aber Metall-d-Elektronen an der Stabilisierung der Bor-Mangan-Bindung beteiligen, so würde dies eine Schwächung der Rückbindung zu den CO-Gruppen zur Folge haben. Dies müßte sich in einer Verschiebung der CO-Frequenzen zu höheren Wellenzahlen bemerkbar machen. Die IR-spektroskopische Untersuchung bestätigt diesen Einfluß. Wie Tab. 2 zeigt, nehmen die Wellenzahlen der CO-Schwingungen für Verbindungen $X_2B-Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3$ zu in der Reihe $X = C_{12}H_8$, C_4H_9 , $(CH_3)_2N$, OCH_3 , Cl , C_6H_5 .

Tabelle 2
Wellenzahlen der CO-Schwingungen
einiger Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan-Bor-Verbindungen

$C_{12}H_8B-X$	$(C_4H_9)_2B-X$	$[(CH_3)_2N]_2B-X$	$(CH_3O)_2B-X$	Cl_2B-X	$(C_6H_5)_2B-X$
2092 s	2049 st	2066 st	2065 ss	2092 st	2066 st
2061 ss	2032 s	2028 st	2020 st	2062 st	2041 ss
2028 ss	1982 ss	1953 sst	2000 ss	1984 Sch	1988 s
1976 st	1953 sst	1940 Sch	1984 ss	1968 sst	1972 sst
1945 sst	1923 sst	1915 s	1957 sst	1948 sst	1953 st
1908 st	1862 Sch	1845 st	1942 Sch	1912 ss	1923 Sch
1845 Sch			1908 sst		

Abkürzungen: s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, st = stark, sst = sehr stark, $X = Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3$

Diese Reihe entspricht nicht der erwarteten. Wegen fehlender Rückbindungseffekte sollte für die Butylverbindung die höchste CO-Frequenz auftreten. Bei dieser Betrachtungsweise werden jedoch induktive Effekte außer acht gelassen, die ein Abziehen von Elektronendichte in der σ -Bindungssphäre vom Metallatom bewirken. Dies führt ebenfalls zu einer Erhöhung der CO-Frequenzen und erklärt, daß die CO-Schwingungen bei den Cl-haltigen Verbindungen bei höherer Wellenzahl anzutreffen sind als bei dem Butyl Derivat. Augenscheinlich spielt der induktive Effekt auch bei den Phenyl- und Dimethylamino-Derivaten eine beachtliche Rolle und überkompensiert den π -Bindungseffekt (back donation).

Die Zahl der IR-aktiven CO-Schwingungen legt cis-Konfiguration bei den untersuchten Bor-Mangan-Verbindungen nahe. Sie ist jedoch größer als theoretisch zu erwarten. Ob dies auf die Gegenwart des trans-Isomeren oder auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen ist, muß zunächst unbeantwortet bleiben. Chromatographisch erweist sich z. B. das Borafluoren-Derivat als einheitlich, was der zweiten Möglichkeit größeres Gewicht gibt.

Wenngleich die Infrarotspektren keinen eindeutigen Aufschluß für eine Beteiligung von Metall-d-Elektronen an der Bor-Mangan-Bindung erlauben, führen die Ergebnisse der ^{11}B -Kernresonanzspektroskopie zu weitergehenden Aussagen. Im allgemeinen gilt, daß das Signal bei um so höherer Feldstärke liegt, je elektronenreicher das trigonal-planare Boratom ist bzw. je mehr

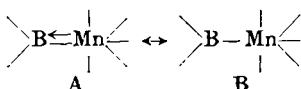
sp^3 -Charakter dem Boratom zukommt. In Tab. 3 sind die bei den Mangan—Bor-Verbindungen beobachteten chemischen Verschiebungen den entsprechenden der Borchloride gegenübergestellt.

Tabelle 3
Chemische Verschiebung für ^{11}B in Mangan—Bor-Verbindungen
sowie in den entsprechenden Halogenoboranen in Benzollösung
[in ppm bezogen auf $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, extern, als Standard;
der Fehler in den Angaben beträgt wegen der z. T. breiten Signale $\pm 0,5$ ppm]

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BMn}(\text{CO})_5$	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{Cl}_2\text{BMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
– 27,1	– 20,0	– 28,5	– 16,0
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B} - \text{Cl}$	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B} - \text{Cl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B} - \text{Cl}$	$\text{Cl}_2\text{B} - \text{Cl}$
– 27,8	– 27,8	– 58,5	– 56,8

Dieser Vergleich erscheint sinnvoll, weil die Wirkung der $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe auf die magnetische Abschirmung des Boratoms in der Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B} - \text{Mn}(\text{CO})_5$ praktisch identisch ist mit der des Cl-Atoms im $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}^{14)}$. Ersetzt man eine CO-Gruppe im $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B} - \text{Mn}(\text{CO})_5$ durch Triphenylphosphin, so wandert das Bor-Resonanzsignal um 7 ppm zu höherem Feld.

Substituiert man die Dimethylamino-Gruppen gegen Phenyl-Gruppen oder Chloratome, so werden die Differenzen der chemischen Verschiebung zur Bezugssubstanz größer, nämlich 30 ppm im Falle der Phenyl-Verbindung und 40,8 ppm im Falle des Chlor-Derivates. Dies sehen wir als Hinweis für eine starke Beteiligung der Grenzstruktur A an der Bor-Mangan-Bindung an, wie es der Arbeitshypothese 4b) entspricht.



Die Stabilität molekularer Metall-Bor-Verbindungen mit Metall-Bor- σ -Bindungen wird, wie ein Vergleich der $\text{Mn}(\text{CO})_5$ - und $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Bor-Verbindungen lehrt, in starkem Maße von der Ligandensphäre beeinflusst. Weitere Untersuchungen an Systemen mit $\text{B} - \text{Mo}^{10)}$, $\text{B} - \text{W}^{10)}$, $\text{B} - \text{Fe}^{2) 3)}$, $\text{B} - \text{Co}^{1)}$, $\text{B} - \text{Ir}^{10)}$ und $\text{B} - \text{Pt}^{1)}$ -Verbindungen, über die wir im Rahmen dieser Reihe berichten, bestätigen diese Schlußfolgerung.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden in einer Atmosphäre nachgereinigten Stickstoffs durchgeführt und die verwendeten Lösungsmittel vor Gebrauch sorgfältig absolutiert. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21. Die ^{11}B -Kernresonanzunter-

¹⁰⁾ G. SCHMID u. H. NÖTH, unveröffentlichte Versuche.

suchungen wurden bei 32,1 MHz mit einem Varian HR 100 A-Spektrometer durchgeführt. Die C/H-Verbrennungsanalysen fertigten die mikroanalytischen Laboratorien der Institute für Organische und Anorganische Chemie der Universität München, sowie die Firma A. Bernhardt, Mülheim (Ruhr).

$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erhielten wir nach W. HIEBER¹¹⁾ bei der Einwirkung von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bei 120 °C in Xylol. Durch Spaltung von Tetraphenyldiboroxid mittels überschüssigem BCl_3 ¹²⁾ entstand $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ erhielten wir nach Vorschriften von J. R. JOHNSON, H. R. SNYDER und M. G. VAN CAMPEN¹³⁾ bzw. R. B. BOOTH und CH. A. KRAUS¹⁴⁾, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ nach Angaben von H. NÖTH und W. SCHRÄGLE¹⁵⁾. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$ bildete sich in guten Ausbeuten durch Komproportionieren von BCl_3 mit $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ in Äther¹⁶⁾.

9-Chlor-borafluoren: Diese Verbindung wurde erstmals von R. KÖSTER¹⁷⁾ ohne experimentelle Angaben beschrieben. Er gewann sie über o-Dibutylbor-diphenyl. Wir lehnten uns an diesen Weg an.

a) o-Bromdiphenyl: 24,5 g o-Bromanilin werden in einem Dreihalskolben unter kräftigem Rühren mit etwa 1 Mol Salzsäure versetzt und rasch abgekühlt, damit sich der Hydrochlorid-Niederschlag feinverteilt ausscheidet. Dann wird mit 10 g NaNO_2 , gelöst in 50 ml Wasser, diazotiert, wobei die Temperatur bei 5 °C zu halten ist. Nach Versetzen der Lösung mit 200 ml thiophenfreiem Benzol tropft man unter starkem Rühren langsam 20proz. NaOH bis zur basischen Reaktion ein. Die Temperatur darf dabei 10 °C nicht übersteigen. Von der dunkelroten Lösung wird die Benzolschicht abgetrennt, mit verdünnter HNO_3 neutralisiert und anschließend mit wenig Wasser gewaschen.

Entfernen des Benzols im Vakuum und Destillation des Rückstandes liefert 8,0 g (25% d. Th.) o-Bromdiphenyl, Kp.₂ 115–118 °C, $n_D^{20} = 1,6270$.

b) o-Li-diphenyl: In bekannter Weise setzt man o-Bromdiphenyl mit Li-Schnitzeln in Äther unter N_2 zu o-Lithiumdiphenyl um. Der Normalansatz betrug 30 mMol (7,0 g) $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}$. Die Reaktion setzt erst manchmal nach längerem Kochen ein und verläuft nach Anspringen normal.

c) 9-Butyl-borafluoren: Die rote Lösung von o-Li-diphenyl hellt sich bei tropfenweiser Zugabe von 6,6 ml Dibutylborchlorid (30 mMol), gelöst in 30 ml Äther, auf. LiCl scheidet sich ab und wird abgefrittet. Das von Lösungsmitteln befreite Filtrat hinterläßt öliges o-Dibutylbor-diphenyl. Einstündiges Erhitzen auf 200 °C führt zum Ringschluß unter Butanabspaltung. Im Ölpumpenvakuum destillierte 9-Butyl-borafluoren als gelbe, fluoreszierende Flüssigkeit bei 85–100 °C/2 Torr. Ausbeute 6,0 g.

d) 9-Chlor-borafluoren: 6,0 g 9-Butyl-borafluoren werden in 100 ml Benzol und mit überschüssigem BCl_3 (etwa 50 mMol) umgesetzt. Nach 3 Stunden zieht man Benzol, Butylborchlorid und überschüssiges BCl_3 im Vakuum ab und überführt das gelbe 9-Chlor-borafluoren mittels Äther in das farblose Diäthyl-ätherat. Fp. 82 °C¹⁷⁾.

¹¹⁾ W. HIEBER u. W. FREYER, Chem. Ber. **92**, 1765 (1959).

¹²⁾ E. W. ABEL, S. H. DANDEGAONKER, W. GERRARD u. M. F. LAPPERT, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4697.

¹³⁾ J. R. JOHNSON, H. R. SNYDER u. M. G. VAN CAMPEN, J. Amer. chem. Soc. **60**, 115 (1938).

¹⁴⁾ R. B. BOOTH u. CH. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1415 (1952).

¹⁵⁾ H. NÖTH u. W. SCHRÄGLE, Chem. Ber. **97**, 2374 (1964).

¹⁶⁾ R. C. OSTHOFF u. C. A. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2378 (1952).

¹⁷⁾ R. KÖSTER u. G. BENEDIKT, Angew. Chem. **75**, 419 (1963).

Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan-bordiphenyl: Zu 3,86 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, hergestellt aus 1,66 g $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und 1proz. Natriumamalgame in 150 ml Äther, werden 0,67 ml Diphenylborchlorid (3,86 mMol) zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur frittet man vom ausgeschiedenen NaCl ab und engt die gelbe Lösung im Vakuum auf ein Viertel ihres Volumens ein. Dieses in der Kälte auskristallisierte gelbe Produkt wird aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 120°C. Ausbeute: 1,38 g (60% d. Th.), $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{BMnO}_4\text{P}$, ber.: B 1,82, P 5,21, Mn 9,24, Mol.-Gew. 594,3; gef.: B 1,67, P 5,71, Mn 10,03, Mol.-Gew. 596,0.

Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan-9-borafluoren: Zu 5,0 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 150 ml Äther fügt man 5,0 mMol (0,99 g) 9-Chlor-borafluoren hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das NaCl von der gelben Lösung abgefrittet. Beim langsamen Entfernen des Äthers in Vakuum bilden sich goldgelbe Kriställchen. Hingegen fällt die Verbindung bei raschem Abziehen des Lösungsmittels teilweise als gelbes Öl an, das sich durch Anreiben mit Pentan verfestigt. Zur Reinigung wird das Produkt aus Petroläther umkristallisiert sowie an einer Al_2O_3 -Säule mit Äther als Laufmittel chromatographiert. Die Verbindung schmilzt oberhalb von 140°C unter Zersetzung. Ausbeute: 1,55 g (52,5% d. Th.). $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{BMnO}_4\text{P}$, ber.: B 1,83, P 5,23, Mn 9,28; gef.: B 2,02, P 5,62, Mn 10,60.

Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan-bordibutyl: Wie oben werden 2,8 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit 2,8 mMol Dibutylborchlorid in Äther umgesetzt. Nach 6stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird abgefrittet und das gelbe Filtrat im Vakuum eingeeengt. Aus der konzentrierten Lösung fällt beim Stehenlassen ein feinkristallines, hellgelbes Produkt aus, das mit Pentan mehrmals gewaschen wird. Ausbeute: 0,5 g (32,8% d. Th.). Es wurde ohne weitere Reinigung untersucht. $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BMnO}_4\text{P}$, ber.: C 65,01, H 6,00, B 1,95, Mn 9,91, Mol.-Gew. 554,3; gef.: C 62,95, H 5,41, B 1,53, Mn 9,96, Mol.-Gew. 536.

Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan-bor-diäthylamino-diäthylphosphino-nickeltricarbonyl: 1,82 g (8,77 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ wird in einem Zweihalskölbchen vorgelegt, das mit einem mit Trockeneis beschickten Intensivkühler versehen ist. Nachdem die N_2 -gefüllte Apparatur über den Kühlerausgang mit einer Gasbürette verbunden ist, tropfen durch einen Tropftrichter mit Druckausgleich langsam 8,77 mMol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (1,13 ml) zu dem gerührten Phosphin hinzu. Die Reaktion setzt sofort unter Gasentwicklung ein. Die freigesetzte Gasmenge betrug 198 ml (0°C, 760 Torr), ber. 196,5 ml. Die entstandene gelbe Flüssigkeit wurde in 20 ml Äther gelöst und mit 8,7 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ umgesetzt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur frittet man vom NaCl ab und engt die Lösung bis zur Trübung ein. Die Kristallisation in der Kälte liefert das hellrote Produkt in 62proz. Ausbeute. $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{BMnNiNO}_7\text{P}_2$, ber.: C 53,27, H 4,74, B 1,45, N 1,88, P 8,32, Mn 7,38, Ni 7,89, Mol.-Gew. 744,1; gef.: C 52,49, H 5,01, B 1,18, N 1,63, P 8,53, Mn 7,87, Ni 7,69, Mol.-Gew. 714,0.

Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan-bordichlorid: Zu 5,0 mMol $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 150 ml Äther werden 41,6 ml einer 0,12 molaren ätherischen BCl_3 -Lösung schnell zugesetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur frittet man ab. Das Einengen der klaren Lösung liefert zitronengelbes $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, das aus Petroläther umkristallisiert wird. Die Verbindung zersetzt sich bei 110–120°C, wobei eine weißliche Substanz entsteht, die bei 225–230°C schmilzt. Ausbeute: 1,53 g (59,8% d. Th.), $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{BCl}_2\text{MnO}_4\text{P}$, ber.: B 2,12, Cl 13,88, Mn 10,75, Mol.-Gew. 510,91; gef.: B 2,14, Cl 13,61, Mn 10,57, Mol.-Gew. 507.

Bis(triphenylphosphin-tetracarbonylmangan)-borchlorid: 2,15 g $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (5,0 mMol) setzt man zum Na-Salz in Äther um. Zur Suspension werden

unter Rühren möglichst schnell 9,65 ml einer 0,262 molaren BCl_3 -Lösung gegeben. Es bildet sich eine gelbe Lösung, die nach 2 Stunden vom NaCl abgetrennt und im Vakuum eingengt wird. Auskristallisiertes gelbes Produkt wird aus Petroläther umkristallisiert. Es zeigt einen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt von 110°C . Ausbeute: 1,5 g (66,4% d. Th.), $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{BClMn}_2\text{O}_3\text{P}_2$, ber.: B 1,19, Cl 3,92, Mn 12,43, Mol.-Gew. 904,82; gef.: B 1,09, Cl 3,52, Mn 12,16, Mol.-Gew. 875,0.

Bis(triphenylphosphin-tetracarbonylomangan)-bordiäthylamid: 4,29 g $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (10,0 mMol) werden in Äther zu $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ reduziert und mit 5,0 mMol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$ (0,77 g) unter Rühren in 3 Stunden umgesetzt. Nach Abtrennen der roten ätherischen Lösung vom Niederschlag bleibt nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum eine rote Flüssigkeit zurück, aus der sich nach Versetzen mit Pentan gelbes $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ absetzt. Durch erneutes Lösen in Äther und Zugabe von Pentan fällt die Verbindung feinkristallin an. Sie zersetzt sich an 120°C . Ausbeute: 4,0 g (85% d. Th.). $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{BMn}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2$, ber.: B 1,15, N 1,49, Mn 11,67, Mol.-Gew. 941,48; gef.: B 1,14, N 1,37, Mn 11,90, Mol.-Gew. 920.

Triphenylphosphin-tetracarbonylomangan-bordimethoxid: Eine Lösung von 2,0 g $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (3,92 mMol) in 100 ml Äther wird mit 2,0 g Natrium-methylat (ber. Menge 0,42 g) versetzt und das Reaktionsgemisch 24 Stunden gerührt. Anschließend wird vom Ungelösten abgefrittet und das rötliche Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl kristallisiert auf Zusatz von Petroläther. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Pentan wird schließlich ein orangefarbenes Produkt erhalten. Die aus Äther/Pentan umkristallisierte orangefarbene kristalline Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung ohne zu schmelzen. Ausbeute: 1,5 g (76,2% d. Th.). $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BMnO}_6\text{P}$, ber.: C 57,40, H 4,22, B 2,15, Mn 10,94; gef.: C 58,92, H 4,17, B 2,10, Mn 10,35.

Triphenylphosphin-tetracarbonylomangan-dimethylamino-borchlorid: Unter Rühren tropft man zu einer Lösung von 0,313 g $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (0,61 mMol) in Äther 1,8 ml einer 0,68 molaren ätherischen Dimethylaminlösung. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag von $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$. Nach 2 Stunden wird abgefrittet. Es hatten sich auf Grund der Cl^- -Titration 0,599 mMol $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ (ber. 0,61) gebildet. Das Filtrat lieferte gelbes $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Schmp. $135-140^\circ\text{C}$. $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BClMnNO}_4\text{P}$, ber.: B 2,08, Cl 6,82, N 2,69, Mn 10,57; gef.: B 1,97, Cl 7,09, N 2,49, Mn 10,28.

B-(Triphenylphosphin-tetracarbonylomangan)-benzo-1,3,2-diazaborolidin: In 50 ml Äther/Tetrahydrofuran-Gemisch (1:1) löst man 1,94 g $\text{Cl}_2\text{B}-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (3,8 mMol) und 3,8 mMol o-Phenylendiamin (410 mg). Nach Zufügen von 7,6 mMol Triäthylamin (1,05 ml) wird 2 Stunden gerührt und anschließend von 1,1 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ (ber. 1,04 g) abgefrittet (gef. Cl 25,00; ber. 25,75). Das gelbe Filtrat liefert nach Einengen auf wenige ml in der Kälte ein gelbes Festprodukt, das sich bei 90°C unter Dunkelfärbung zu zersetzen beginnt und bei $120-125^\circ\text{C}$ schmilzt. Ausbeute: 1,6 g (77% d. Th.). $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{BMnN}_2\text{O}_4\text{P}$, ber.: B 1,98, N 5,13, Mn 10,06; gef.: B 1,70, N 5,20, Mn 10,50.

Vorliegende Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die EthylCorp., Ferndale, Michigan, überließ uns Mangancarbonyl. Frl. G. AMANN fertigte die IR-Spektren, Herr Dipl.-Chem. H. VAHRENKAMP die ^{11}B -Kernresonanzspektren. Ihnen allen sei auch hier nochmals herzlich gedankt.

München, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1965.