

Helmut Werner*), Richard Prinz und Edith Deckelmann*)

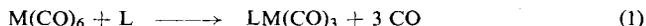
Synthese und Eigenschaften von Hexaalkylborazolchromtricarbylen^{1,2)}

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 6. Juli 1968)

Hexaalkylborazolchromtricarbylene $B_3N_3R_6Cr(CO)_3$ ($R = \text{Alkyl}$) sind, ausgehend von Verbindungen des Typs $cis\text{-}A_3Cr(CO)_3$ (A bevorzugt CH_3CN), in Dioxan bei $30\text{--}40^\circ$ und vermindertem Druck in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich. Intermediär entsteht ein Dioxan-Brückenkomplex $(C_4H_8O_2)_3Cr_2(CO)_6$, der mit dem BN-Sechsring unter Ligandenaustausch reagiert. Dipolmessungen, IR- und NMR-Daten sprechen dafür, daß die Art der Borazol-Metall-Bindung in den Verbindungen $B_3N_3R_6Cr(CO)_3$ der Art der Benzol-Metall-Bindung in den Verbindungen $C_6R_6Cr(CO)_3$ vergleichbar ist, d. h., daß das Borazol wie das Benzol in den Chromtricarbyl-Komplexen als π -Donator fungiert.

Das *Benzol* und das *Borazol* gelten vielfach als ein geradezu klassisches Paar isosterer und isoelektronischer Verbindungen. Wie zahlreiche physikalische Messungen belegen, sind beide Substanzen in der Tat in vielen ihrer Eigenschaften sehr ähnlich, was auch zu der von *Wiberg* und *Bolz*³⁾ vorgeschlagenen Bezeichnung „anorganisches Benzol“ für den BN-Heterocyclus Anlaß gab. Die Frage, ob sich die Systeme C_6H_6 und $B_3N_3H_6$ ebenfalls als Komplexliganden ähnlich verhalten, konnte bisher nicht beantwortet werden, da Borazol-Metall-Komplexe im Gegensatz zu Benzol-Metall-Komplexen unbekannt waren.

Wege zu ihrer Synthese schienen auf Grund der Ähnlichkeit Benzol–Borazol vorgezeichnet zu sein. Es war naheliegend, vor allem Reaktionen der Metallhexa-carbylene mit Borazolderivaten zu untersuchen, da Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $LM(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) gemäß



nicht nur für $L = \text{Benzol}$, sondern auch für eine Vielzahl anderer Sechsringaromaten sowie ebenfalls für Heterocyclen wie z. B. $L = \text{Thiophen}$ zugänglich sind⁴⁾. Alle

*) Neue Adresse: Anorg.-Chem. Institut der Universität Zürich/Schweiz.

1) II. Mittel. über „Metallkomplexe mit anorganischen π -Elektronensystemen“; I. Mittel.: *R. Prinz* und *H. Werner*, *Angew. Chem.* **79**, 63 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 91 (1967).

2) Nach Vorträgen: Westdeutsche Chemiedozententagung, Saarbrücken, 13. 4. 67; Univ. Zürich 30. 6. 67; 3. Internationales Symposium über metallorganische Chemie, München, 29. 8. 67; Univ. Padua 17. 10. 67; Univ. Turin 19. 10. 67; Univ. Erlangen 9. 11. 67; Univ. Nottingham 1. 4. 68; Annual Meeting of the Chemical Society, Dublin, 5. 4. 68; Univ. München 15. 5. 68.

3) *E. Wiberg* und *A. Bolz*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **73**, 209 (1940).

4) Für eine Übersicht siehe *E. O. Fischer* und *H. P. Fritz*, *Angew. Chem.* **73**, 353 (1961).

Versuche in dieser Richtung — die nach unseren Kenntnissen in mindestens 5 verschiedenen Arbeitskreisen durchgeführt wurden — blieben zunächst jedoch ohne Erfolg. Dieses negative Ergebnis war insofern unerwartet, als nach Bindungs- und Symmetrieüberlegungen von *Ruch*^{5,6)} ein Diborazolchrom stabiler als ein Dibenzolchrom sein sollte.

Wir wurden auf die Existenz von Borazol-Metall-Komplexen des Typs $B_3N_3R_6M(CO)_3$ im Zusammenhang mit eingehenden kinetischen Untersuchungen über Substitutionsreaktionen der Metallhexacarbonyle mit aromatischen und olefinischen π -Donatoren gemäß (1) aufmerksam^{7, 8)}.

Der Verlauf dieser Umsetzungen läßt sich sehr gut an Hand der UV-Spektren verfolgen, in denen das der Ausgangsverbindung $M(CO)_6$ entsprechende Absorptionsmaximum bei ~ 290 nm ständig ab-, das dem Tricarbonylkomplex entsprechende Absorptionsmaximum bei ~ 325 nm (z. B. für $L = C_6(CH_3)_6$ ^{7, 8)} ständig zunimmt. Setzt man ganz analog ein Metallhexacarbonyl wie z. B. $Mo(CO)_6$ mit einem Borazolderivat wie z. B. $B_3N_3(CH_3)_6$ in *n*-Decan bei $\sim 100-120^\circ$ um, so beobachtet man zuerst ebenfalls eine Abnahme der Hexacarbonylbande bei 289 nm und eine Zunahme der Extinktion im Bereich zwischen 320 und 400 nm. Mit fortschreitender Reaktion tritt allerdings ziemlich rasch Zersetzung ein, so daß in den UV-Spektren nicht nur an der Stelle 289 nm, sondern auch bei höheren Wellenlängen ein Verschwinden der Extinktion zu bemerken ist. Dieser Befund legte die Vermutung nahe, daß zwar eine Reaktion zwischen $Mo(CO)_6$ und $B_3N_3(CH_3)_6$ erfolgt, das entstehende Produkt unter den angewendeten Bedingungen jedoch nicht stabil ist und bereits wieder zerfällt. Es galt daher, geeignete Ausgangsverbindungen zu finden, die schon bei niedrigeren Temperaturen in Gegenwart von Borazolderivaten einen Ligandenaustausch unter Bildung von Komplexen $B_3N_3R_6M(CO)_3$ eingehen.

Erste Versuche mit Diolefinmetalltetracarbonylen wie z. B. *nor*- $C_7H_8M(CO)_4$ (*nor*- C_7H_8 = Norbornadien, $M = Cr, Mo$) und Tris(amin)-metalltricarbonylen wie z. B. $(C_6H_5NH_2)_3Mo(CO)_3$, die mit Aromaten oder Triolefinen sehr bereitwillig zu Komplexen des Typs $LM(CO)_3$ reagieren^{9, 10)}, führten nicht zu dem gewünschten Ziel. Auch hier fand wie im System $M(CO)_6/B_3N_3R_6$ eine Reaktion statt, daneben trat jedoch immer — vor allem für $M = Mo$ — Zersetzung ein, und es erwies sich als äußerst schwierig, den gesuchten Borazolkomplex z. B. auf chromatographischem Wege oder durch Hochvak.-Sublimation von den Zersetzungsprodukten abzutrennen¹¹⁾. Erfolg hatten wir erst, als wir für $M = Cr$ als Ausgangssubstanz das sowohl gegen Oxydation als auch gegen thermische Beanspruchung recht empfindliche

⁵⁾ *E. Ruch*, Chem. Ges. DDR, Hauptjahrestagung 1955, S. 125, Akademie-Verlag Berlin 1956.

⁶⁾ *E. Ruch*, Z. Elektrochem. **61**, 913 (1957).

⁷⁾ *R. Prinz*, Diplomarb., Univ. München 1965.

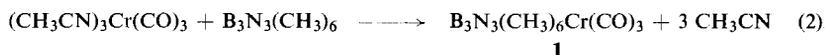
⁸⁾ *H. Werner* und *R. Prinz*, Angew. Chem. **77**, 1041 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 994 (1965); J. organomet. Chem. **5**, 79 (1966).

⁹⁾ *H. Werner* und *R. Prinz*, Chem. Ber. **100**, 265 (1967).

¹⁰⁾ *H. Werner* und *R. Prinz*, Z. Naturforsch. **22b**, 260 (1967).

¹¹⁾ Für nähere Einzelheiten siehe *R. Prinz*, Dissertat., Techn. Hochschule München 1967.

Tris(acetonitril)-chromtricarbyl¹²⁾ verwendeten. Es reagiert — wie wir schon kurz berichteten¹⁾ — mit Hexamethylborazol in Dioxan bei 30° und 15 Torr gemäß



in praktisch quantitativer Ausbeute zu orangegelbem, diamagnetischem Hexamethylborazolchromtricarbyl (1). Mit der Darstellung dieses Komplexes war erstmals der Beweis erbracht worden, daß Borazol-Übergangsmetall-Komplexe existent sind und die Ringsysteme C_6R_6 und $\text{B}_3\text{N}_3\text{R}_6$ sich als Komplexliganden formal analog verhalten.

I. Vorbedingungen, Verlauf und Anwendungsbereich der Synthese

Für den glatten Ablauf der Reaktion von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6$ nach (2) stellt die absolute Reinheit der Ausgangssubstanzen eine der wichtigsten Vorbedingungen dar. Während Hexamethylborazol (und auch die außerdem verwendeten Borazolderivate) durch Sublimation bzw. Umkristallisation bequem gereinigt werden können, ist es schwierig, den Tris(acetonitril)-Komplex nach der ursprünglich angegebenen Vorschrift¹²⁾ aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ völlig frei von Verunreinigungen an $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ zu erhalten. Wie wir fanden, gelangt man zu einem analysenreinen Produkt dagegen sehr leicht über den von *Hieber* und Mitarbb.^{13,14)} beschriebenen μ -Triolkomplex $\text{K}_2\text{H}[\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3]$, der bei Raumtemperatur in Wasser/Acetonitril bei tropfenweisem Säure-Zusatz zu $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ reagiert. Bei dieser Darstellungsmethode ist lediglich darauf zu achten, daß ein lokaler Säureüberschuß, vor allem gegen Schluß der Umsetzung, vermieden wird, da sonst Zersetzung unter CO-Entwicklung und Bildung von $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ eintritt.

Neben der Reinheit der Ausgangssubstanzen spielt für das Gelingen der oben summarisch formulierten Reaktion (2) die Wahl des Lösungsmittels eine ausschlaggebende Rolle. Dioxan — das wir schon bei unseren ersten Untersuchungen verwendeten^{1,11)} — hat sich bisher als am besten geeignet erwiesen. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Cyclohexan oder aliphatischen Äthern findet keine Reaktion von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit $\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6$ statt, in Benzol oder Toluol entsteht ausschließlich der entsprechende Aromatenkomplex. In Tetrahydrofuran tritt zwar ebenso wie in Dioxan beim Lösen von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ eine deutliche Farbvertiefung ein, die weitere Umsetzung mit $\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6$ ist jedoch mit weitgehender Zersetzung verbunden.

Die durch diese Beobachtungen nahegelegte Vermutung, daß den gewählten cyclischen Äthern, vor allem dem Dioxan, bei der Darstellung von 1 nicht nur die Funktion des Lösungsmittels, sondern intermediär auch die eines Koordinationspartners zukommt, erfuhr zuerst durch Absorptionsmessungen im sichtbaren Bereich eine gewichtige Stütze. Bei Zugabe von zwei Teilen Dioxan zu einem Teil einer Lösung von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in CH_3CN verlagert sich das Absorptionsmaximum von 386 nach 405 nm, wobei bei sehr rascher Aufeinanderfolge der Messungen ein

¹²⁾ D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1**, 433 (1962).

¹³⁾ W. Hieber und L. Schuster, *Z. anorg. allg. Chem.* **285**, 210 (1956).

¹⁴⁾ W. Hieber und K. Rieger, *Z. anorg. allg. Chem.* **300**, 288 (1959).

Komplexen. Das in Substanz isolierte und näher charakterisierte **3** ist der schon beschriebenen Verbindung **1** sehr ähnlich.

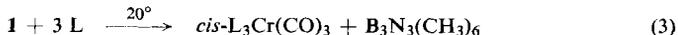


Negativ verliefen bisher alle Versuche, *B.B.B.*-Trichlor-borazole $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) als Komplexliganden zu fixieren. Bei den Umsetzungen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ oder $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3\text{Cr}_2(\text{CO})_6$ in Dioxan bei $20-40^\circ$ oder in Dimethylglykoldimethyläther bei $50-70^\circ$ wurde stets Zersetzung beobachtet; aus dem dabei freiwerdenden Kohlenoxid und $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ bildet sich in Ausbeuten von $5-10\%$ Acetonitrilchrompentacarbonyl¹⁷⁾. Diese negativen Befunde überraschen insofern, als nach kürzlich bekannt gewordenen MO-Berechnungen von *Brown* und *McCormack*¹⁸⁾ die Delokalisierungsenergie von $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$ größer als die von $\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6$ sein sollte. Vermutlich ist für das komplexchemische Verhalten der *B.B.B.*-Trichlor-borazole in erster Linie deren geringere Basizität ($-I$ -Effekt der Cl-Atome) im Vergleich zu den Hexaalkylborazolen bestimmend. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch ein Chromtricarbyl-Komplex des 1.3.5-Trichlor-benzols bis jetzt nicht existiert. Versuche zu seiner Darstellung aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 1.3.5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ führten stets nur zu Zersetzungsprodukten¹⁹⁾.

Über die Möglichkeit der Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{LCr}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3, (\text{CH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$), ausgehend von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ oder $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3\text{Cr}_2(\text{CO})_6$, können noch keine endgültigen Aussagen gemacht werden. Die Trimethylborazole sind wesentlich leichter flüchtig als die Hexaalkylborazole, so daß sie im Vakuum — wie es für die Verschiebung der oben angegebenen Gleichgewichte unerlässlich ist — zusammen mit dem Solvens abdestillieren. Weitere Untersuchungen zu diesem Problem sind noch im Gange.

II. Eigenschaften, Struktur- und Bindungsfragen

Hexaalkylborazol- und Hexaalkylbenzol-chromtricarbyl unterscheiden sich in ihren chemischen Eigenschaften nur wenig²⁰⁾. **1** und **3** bilden orange-gelbe, nadel- oder stäbchenförmige Kristalle, die im Hochvakuum ab 90° sublimieren und thermisch bis $\sim 150^\circ$ stabil sind. Sie lösen sich in polaren organischen Solventien gut, in Cyclohexan mäßig und sind in Pentan oder *n*-Hexan praktisch unlöslich. In chlorierten Kohlenwasserstoffen tritt langsam Zersetzung ein. Beide Verbindungen sind in fester Form mehrere Tage luftbeständig, während sie in Lösung relativ oxydationsempfindlich sind. **1** reagiert ähnlich wie $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, jedoch unter wesentlich milderen Bedingungen, mit Trialkylphosphinen und mit Trialkyl-(bzw. Triaryl-)phosphiten in Cyclohexan, Benzol oder 1.2-Dichlor-äthan gemäß



zu *cis*-konfigurierten Chromtricarbyl-Komplexen²¹⁾.

17) *W. Strohmeier* und *K. Gerlach*, *Z. Naturforsch.* **15b**, 622 (1960).

18) *D. A. Brown* und *C. G. McCormack*, *Chem. Commun.* **1967**, 383.

19) *K. Öfele*, Dissertat., Techn. Hochschule München 1960.

20) Für Synthese und Eigenschaften von $\text{C}_6\text{R}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) siehe *E. O. Fischer*, *K. Öfele*, *H. Essler*, *W. Fröhlich*, *J. P. Mortensen* und *W. Semmlinger*, *Chem. Ber.* **91**, 2763 (1958).

21) *E. Deckelmann*, Diplomarb., Techn. Hochschule München 1968.

Die IR-Spektren von **1** und **3** (siehe Tab. 1) zeigen im νCO -Bereich jeweils 2 Banden im ungefähren Intensitätsverhältnis 1 : 2, was auf eine Struktur des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments mit C—Cr—C-Bindungswinkeln von $\sim 90^\circ$ hinweist. Akzeptiert man das Argument,

Tab. 1. IR-Daten von Sechsring-Liganden L und den entsprechenden Komplexen $\text{LCr}(\text{CO})_3$ (in cm^{-1})^{a)}

Verbindung	$\nu\text{CO}(\text{A}_1)$ ^{b)}	$\nu\text{CO}(\text{E})$ ^{b)}	νBN ^{c)}	νCC ^{c)}
$\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6$			1401	
$\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (1)	1963	1867	1374	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$			1395	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (3)	1960	1867	1360	
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$				
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	1962 ²²⁾	1888		
$\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6$				1493
$\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	1959 ²²⁾	1886		1455 ²⁵⁾

a) Aufgenommen mit einem Perkin-Elmer Spektrographen Mod. 21 (NaCl- und LiF-Prisma).

b) Lösung in Cyclohexan.

c) Fest in KBr.

daß vor allem die Position der vollsymmetrischen A_1 -Valenzschwingung ein empfindliches Maß für den Donatorcharakter der Nicht-CO-Liganden ist²²⁾, so wäre zu folgern, daß $\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6$ und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ in ihren Donatoreigenschaften vergleichbar sind. Mit dieser Annahme steht die nur wenig unterschiedliche Größe der Dipolmomente von **1** (7.24 ± 0.05 D, in Benzol) und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (6.22 ± 0.02 D, in Benzol²³⁾) in Einklang. Für die Ähnlichkeit des Donatorcharakters von Hexaalkylborazolen und Hexaalkylbenzolen spricht auch der Vergleich der Lage der νBN - und νCC -Ringschwingungen, die in den Komplexen $\text{LCr}(\text{CO})_3$ gegenüber den freien Liganden L stets um ~ 30 – $40/\text{cm}$ nach kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Die νBN -Bande von cyclischen Aminoboranen $(\text{R}_2\text{BNR}'_2)_n$ erscheint im Bereich von $\sim 900/\text{cm}$ ²⁴⁾, so daß in den Verbindungen **1** und **3** eine cyclische Triaminstruktur (mit ausschließlicher Donorbindung der Stickstoffatome der Ringliganden) sehr unwahrscheinlich ist.

In Tab. 2 sind die ^1H -NMR-Daten der Komplexe $\text{LCr}(\text{CO})_3$ und der entsprechenden Liganden L ($\text{L} = \text{B}_3\text{N}_3\text{R}_6$ und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$) zusammengestellt. Durch die Komplexbildung werden die Signale der Alkyl-Protonen übereinstimmend nach höheren Feldern verschoben. Die Verschiebung ist für die *N*- CH_3 -Protonen von praktisch der gleichen Größenordnung wie für die *C*- CH_3 -Protonen von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$. Im Fall substituierter Benzolchromtricarbonyle ist — in Anlehnung an Berechnungen von *McConnell*²⁶⁾ — die Signalverschiebung nach höheren Feldern damit erklärt worden, daß durch die Ausbildung einer π -Bindung zwischen Ring und Metall die Entfernung der H-Atome von dem Ladungsschwerpunkt der π -Elektronen zunimmt

22) R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960).

23) E. O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber. **92**, 938 (1959).

24) K. Niedenzu und J. W. Dawson, „Boron-Nitrogen Compounds“, S. 53, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965.

25) J. P. Mortensen, Dissertat., Techn. Hochschule München 1960.

26) H. M. McConnell, J. chem. Physics **27**, 226 (1957).

und der Winkel, den die Verbindungslinie zwischen H-Atomen und Schwerpunkt der π -Elektronenladung mit der sechszähligen Symmetrieachse bildet, kleiner als 90° wird²⁷⁾.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Sechsring-Liganden L und den entsprechenden Komplexen $\text{LCr}(\text{CO})_3$ (Benzol-Lösung, ppm, $\text{C}_6\text{H}_6 = 0$ ppm)^{a)}

Verbindung	$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$	$\Delta\delta$	$\delta(\text{B}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{B}-\text{C}_2\text{H}_5)^{\text{b)}$	$\Delta\delta$
$\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6$	+4.36		+6.65		
$\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (1)	+4.77	+0.41	+6.70		+0.05
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$	+4.30			+6.14	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (3)	+4.65	+0.35		+6.25	+0.11
	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$				
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$	+5.0				
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	+5.38	+0.38			

a) Aufgenommen mit einem Gerät Varian A-60.

b) Die Signale der CH_2 - und CH_3 -Protonen sind nicht getrennt; siehe dazu auch H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. organomet. Chem. 12, 23 (1968).

Eine entsprechende Argumentation könnte nicht nur die Lage der Protonensignale von **1** und **3**, sondern auch die Verschiebung der ^{11}B - und ^{14}N -Resonanzsignale, wiederum nach höheren Feldern (siehe Tab. 3), erklären. Gegen die Alternativdeutung, daß diese Verschiebung einer Erhöhung der Elektronendichte an den Ringatomen und damit einer stärkeren Acceptor- als Donor-Bindung zwischen Ring und Metall entspricht, stehen vor allem zwei Gründe:

1) Die νCO -Banden von **1** und **3** erscheinen bei kleineren Wellenzahlen als die νCO -Bande von $\text{Cr}(\text{CO})_6$, d. h. der Resonanzformel **b** kommt in den Borazolkomplexen (wie in den Benzolkomplexen) ein größeres Gewicht zu.



Tab. 3. Chemische Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ von Hexaalkylborazolen und den entsprechenden Chromtricarbyl-Komplexen (in ppm)^{a)}

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ b)	$\delta^{14}\text{N}$ c)
$\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6$	-14.10	+252
$\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (1)	-5.95	+299
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3$	-14.40	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (3)	-6.70	

a) Aufgenommen mit einem Gerät Varian HA-100.

b) 32.1 MHz, in C_6D_6 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3 = 0$ ppm.

c) 7.22 MHz, in Dioxan, $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 0$ ppm.

2) Die chemische Verschiebung der Methylprotonen von **1** ist stark solvensabhängig; sie liegt in C_6H_6 [$\delta(\text{N}-\text{CH}_3) +4.77$, $\delta(\text{B}-\text{CH}_3) +6.70$ ppm] bei höheren Feldern als in CHCl_3 [$\delta(\text{N}-\text{CH}_3) +4.18$, $\delta(\text{B}-\text{CH}_3) +6.34$ ppm]. Offensichtlich

²⁷⁾ C. G. Kreiter, Dissertat., Univ. München 1964.

erhöht der π -Donator Benzol durch Überlappung mit teilweise unbesetzten Molekülorbitalen des Hexamethylborazols die Elektronendichte im Ringliganden, was auf eine Elektronenverarmung im BN-Sechsring durch die Komplexbildung hinweist²⁸⁾.

Insgesamt belegen die bisher erhaltenen Ergebnisse, daß eine weitreichende Analogie in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Hexaalkylborazol- und Hexaalkylbenzolchromtricarbonyl besteht. Dies berechtigt uns zu der Annahme, daß auch die *Art der Ring-Metall-Bindung* in diesen Verbindungsklassen vergleichbar ist, d. h. daß das Borazol wie das Benzol als π -Donator fungiert. Die Einbeziehung der Boratome in die Bindung zum Metall steht nach den NMR-Daten außer Zweifel. Weitere Aussagen zu diesem Problem erhoffen wir uns von der im Gang befindlichen Röntgenstrukturanalyse²⁹⁾ von **1**, die vor allem entscheiden soll, ob ein planarer Borazolring vorliegt und die C-Atome der CO-Gruppen mit den Ringatomen auf Deckung oder auf Lücke stehen.

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir sehr herzlich für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit, vor allem durch Überlassung von Institutsmitteln. Weiterhin sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Untersuchungen zu besonderem Dank verpflichtet. Dank sagen möchten wir weiterhin Herrn Prof. Dr. H. Nöth, Univ. Marburg, Herrn Dr. K. Öfele und Dr. C. G. Kreiter, Technische Hochschule München, für wertvolle Diskussionen, sowie Herrn Dr. K. Schwarzhans und Dipl.-Chem. W. Gretner für die Aufnahme der ¹¹B- und ¹⁴N-NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. Die Darstellung der Borazolderivate erfolgte nach Literaturangaben^{11,30)}.

1. *Tris(acetonitril)-chromtricarbonyl*, $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, aus $\text{K}_2\text{H}[\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3]$: 11.3 g (28 mMol) $\text{K}_2\text{H}[\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3]$ ^{13,14)} werden in einem Zweihalskolben mit Hg-Ventil, Tropftrichter und Rührmagnet in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit 20 ccm *Acetonitril* versetzt. Danach werden unter intensivem Rühren ~30 ccm 1*n* HCl langsam zugetropt, bis pH 7 erreicht ist. Es fällt ein flockiger, gelber Niederschlag aus, der auf einer G3-Fritte gesammelt, mit Wasser mehrmals gewaschen und i. Hochvak. längere Zeit getrocknet wird. Zur Reindarstellung wird die Substanz mit Acetonitril von der Fritte gelöst und anschließend das Lösungsmittel bei maximal 30° Badtemp. i. Vak. entfernt. Es verbleibt reines $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, das nach dem IR-Spektrum keine weiteren Verunreinigungen enthält. Schmp. 134–135° (Zers.). Die Ausbeute beträgt 9.5 g (65%, bez. auf $\text{K}_2\text{H}[\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{OH})_3]$).

2. *Tris(dioxan)-dichromhexacarbonyl*, $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_3\text{Cr}_2(\text{CO})_6$ (**2**): 1.1 g $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (4.23 mMol) werden in einem Zweihalskolben nacheinander zweimal mit je 50 ccm *Dioxan* versetzt und die Lösung bei ~15° Badtemp. unter Rühren i. Vak. bis fast zur Trockne gebracht. Der gebildete Kristallbrei wird mit wenig *Dioxan* aufgeschlämmt und schnell über eine G3-Fritte filtriert. Den orangefarbenen Filterrückstand wäscht man mehrmals

²⁸⁾ Ein analoger Effekt wurde bei disubstituierten Benzolmetalltricarbonylen beobachtet; siehe H. P. Fritz und C. G. Kreiter, *J. organomet. Chem.* **7**, 427 (1967).

²⁹⁾ G. Huttner und O. S. Mills, unveröffentlicht.

³⁰⁾ G. E. Ryschkewitsch, J. J. Harris und H. H. Sisler, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4515 (1958).

mit kaltem Dioxan und trocknet anschließend i. Hochvak. Die Substanz muß unter Lichtabschluß und in der Kühltruhe aufbewahrt werden. Schmp. ab 90° unter Zers. Ausb. 8.5 g (75%).

IR (in KBr): 1455, 1370, 1289, 1252, 1119, 1103, 1047, 879, 866/cm; in Dioxan (kapillar): 1451, 1366, 1292, 1255, 1124, 1085, 1049, 879/cm³¹⁾.

$C_{18}H_{24}Cr_2O_{12}$ (536.4) Ber. C 40.30 H 4.51 Cr 19.39

Gef. C 39.76 H 4.38 Cr 19.44

Mol.-Gew. 516 (osmometr. in $CHCl_3$)

3. *Hexamethylborazolchromtricarbonyl*, $B_3N_3(CH_3)_6Cr(CO)_3$ (1): Ein 250-ccm-Zweihalskolben mit Stickstoffhahn, der sich in einem auf 30° thermostatisierten Ölbad befindet, wird mit 2 hintereinandergeschalteten Schlenk-Rohren verbunden, von denen das erste in ein mit Eiswasser gefülltes und das zweite in ein mit Methanol/Trockeneis auf -20° gehaltenes Dewar-Gefäß eintaucht. In den Kolben gibt man 1.3 g (5.0 mMol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$, 4.1 g (24.9 mMol) $B_3N_3(CH_3)_6$ und 80 ccm *Dioxan*. Unter intensivem Rühren zieht man ~50 ccm *Dioxan* i. Wasserstrahlvak. in die beiden Schlenk-Rohre ab und fügt etwa die gleiche Menge *Dioxan* wieder in den Reaktionskolben zu. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis das IR-Spektrum der Reaktionslösung ausschließlich die ν CO-Banden von 1 zeigt. Die entstandene orangefarbene Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die nadelförmigen orangegelben Kristalle werden aus Benzol/Hexan bei Raumtemp. umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. ab 141° (Zers.). Ausb. 1.36 g (90%).

$C_9H_{18}B_3CrN_3O_3$ (300.7) Ber. C 35.95 H 6.03 N 13.98 B 10.78 Cr 17.29 O 15.96

Gef. C 36.36 H 6.26 N 13.87 B 10.80 Cr 17.29 O 15.42

Mol.-Gew. 297 (osmometr. in Benzol)

4. *B.B.B-Triäthyl-N.N.N-trimethyl-borazolchromtricarbonyl*, $(C_2H_5)_3B_3N_3(CH_3)_3Cr(CO)_3$ (3): Darstellung, wie unter 3. beschrieben, aus 1.0 g (3.9 mMol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ und 4 ccm (15.5 mMol) $(C_2H_5)_3B_3N_3(CH_3)_3$. Nach mehrfachem Abziehen des *Dioxans* verbleibt ein orangefarbenes Öl, aus dem bei Zugabe von 20 ccm Pentan ein Feststoff ausfällt. Dieser wird über eine G3-Fritte filtriert und mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach Umkristallisation aus Benzol/Hexan oder nach Sublimation i. Hochvak. bei 90° erhält man orangefarbene Kristalle, die sich ab 150° unter Dunkelfärbung zersetzen. Ausb. 0.93 g (72%).

$C_{12}H_{24}B_3CrN_3O_3$ (342.8) Ber. C 42.05 H 7.02 Cr 15.20

Gef. C 41.71 H 7.12 Cr 15.55

Mol.-Gew. 341 (osmometr. in Benzol)

³¹⁾ O. D. Shreve, M. R. Heather, H. B. Knight und D. Swern, *Analyt. Chem.* **23**, 277 (1951).