

## Thiadiborolen-Komplexe des Chroms und Molybdäns<sup>1)</sup>

Klemens Kinberger und Walter Siebert\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg

Eingegangen am 29. März 1977

3,4-Diethyl-2,5-dimethyl- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolen (**1**) reagiert mit den Hexacarbonylen des Chroms und Molybdäns photochemisch zu den Mono- und Bis(thiadiborolen)-Komplexen **2**, **3** und **4**, **5**. Letztere zeigen größere thermische und hydrolytische Stabilität als die Tetracarbonyl-Verbindungen. **4** entsteht auch aus **1** und  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ . Aus den spektroskopischen Daten wird auf das Vorliegen von *pentahapto*-Thiadiborolen-Komplexen und *cis*-Anordnung der CO-Gruppen in **4** und **5** geschlossen.

### Thiadiborolene Complexes of Chromium and Molybdenum<sup>1)</sup>

3,4-Diethyl-2,5-dimethyl- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolene (**1**) reacts with the hexacarbonyls of chromium and molybdenum photochemically to yield the mono- and bis(thiadiborolene) complexes **2**, **3** and **4**, **5**. The latter exhibit higher thermal and hydrolytical stability than the tetracarbonyl compounds. **4** is also obtained from **1** and  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ . From spectroscopic data it is concluded that *pentahapto*-thiadiborolene complexes and *cis* arrangement of the CO groups in **4** and **5** are present.

Cyclische Diborylsulfane vom Typ der 1,2,5-Thiadiborolene sind als Vierelektronendonoren mit ausgeprägtem Akzeptorvermögen günstige Liganden in Übergangsmetallkomplexen. So konnten bisher die thermostabilen Verbindungen  $1 \cdot Fe(CO)_3$ <sup>1a, 2)</sup>,  $(1)_2 \cdot Ni$ <sup>3)</sup> und  $1 \cdot Co(C_5H_5)_2$ <sup>2)</sup> sowie die Zweikernkomplexe mit Tripeldecker-Struktur  $1 \cdot [Mn(CO)_3]_2$ <sup>4)</sup> und  $1 \cdot [Fe(C_5H_5)]_2$ <sup>5)</sup> erhalten werden. Wir berichten im folgenden über Synthese und Bindungsverhältnisse von Thiadiborolen-Komplexen des Chroms und Molybdäns.

### Darstellung und Eigenschaften

Die thermische Umsetzung von **1** mit  $M(CO)_6$  ( $M = Cr, Mo$ ) zu **2**, **3** bzw. **4**, **5** gelingt nicht. Werden jedoch Lösungen beider Komponenten in THF mit dem Licht einer

<sup>1)</sup> 7. Mitteil. über Diborylethylenverbindungen als Liganden in Metallkomplexen; 6. Mitteil.: W. Siebert und M. Bochmann, *Angew. Chem.* **89**, 483 (1977).

<sup>1a)</sup> W. Siebert, R. Full, J. Edwin und K. Kinberger, *J. Organomet. Chem.* **131**, 1 (1977)

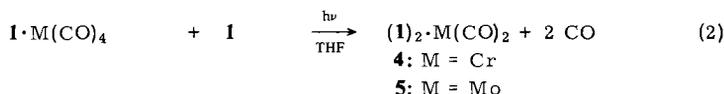
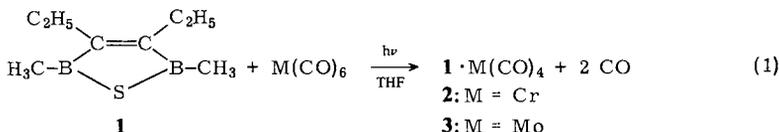
<sup>2)</sup> W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **87**, 286 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 262 (1975).

<sup>3)</sup> W. Siebert, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 203 (1976).

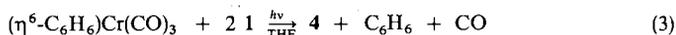
<sup>4)</sup> W. Siebert und K. Kinberger, *Angew. Chem.* **88**, 451 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 434 (1976).

<sup>5)</sup> W. Siebert, Th. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann und C. Krüger, *Angew. Chem.* **88**, 850 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 779 (1976).

Hg-Hochdrucklampe bestrahlt, setzt bereits nach kurzer Zeit unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung die Bildung der Komplexe **2** und **3** ein.



Aus den Destillationsrückständen von **2** und **3** lassen sich durch Sublimation im Hochvakuum orangefarbene bzw. gelbe Kristalle isolieren, die sich als Dicarboxylbis-(3,4-diethyl-2,5-dimethyl- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolen)chrom (**4**) und -molybdän (**5**) erwiesen. Neben der in Gl. (1) formulierten Reaktion läuft demnach noch eine Umsetzung gemäß Gl. (2) ab; eine thermische Umwandlung von **2** bzw. **3** in **4** bzw. **5** tritt nicht auf. Der Chromkomplex **4** wird auch aus **1** und (Benzol)tricarboxylchrom nach Gl. (3) erhalten.



Im Gegensatz zu den kristallinen Thiadiborolenkomplexen des Eisens, Cobalts und Nickels fallen die Verbindungen **2** und **3** als gelbgrüne, viskose Flüssigkeiten an, die unter Schutzgas bis 120°C stabil sind und damit in signifikantem Unterschied zu den bislang bekannten Thioborand<sup>6</sup>-Metallkomplexen Tricarboxyl[tris(methylthio)boran]chrom<sup>6</sup> und Pentacarboxyl[diorganyl(methylthio)boran]chrom<sup>7</sup>) (Organyl = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) stehen. Erst bei längerer Lagerung treten allmählich Zersetzungserscheinungen auf. Im Gegensatz zu den Tetracarboxylkomplexen, die an Luft rasch zersetzt werden, sind **4** und **5** sowohl gegen Feuchtigkeit als auch gegen Sauerstoff überraschend stabil und können an Luft gehandhabt werden. Alle Verbindungen lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln; die Lösungen von **2** und **3** sind erwartungsgemäß extrem luftempfindlich.

## Spektren

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist das Auftreten eines Multiplettsignals (ABX<sub>3</sub>-System) (s. Tab. 1) für die Methylenprotonen der Ethylgruppe anstelle des im freien Liganden beobachteten Quartetts charakteristisch für Thiadiborolenkomplexe<sup>1a</sup>). Das wird durch die magnetische Nichtäquivalenz dieser Protonen hervorgerufen. Durch die Komplexbildung erfahren die Triplettsignale der C-Methylgruppen eine geringfügige Verschiebung nach tiefem Feld. Dies zeigt den verstärkten induktiven Effekt der Ethylgruppen als Folge der Entschirmung der olefinischen Kohlenstoffatome durch die Beteiligung des π-Elektronenpaares an der Metall-C-Bindung. Das Auftreten von je zwei Triplets für die C-CH<sub>3</sub>- und zwei Singulets für die B-CH<sub>3</sub>-Gruppen in **4** und **5** ergibt einen wichtigen Hinweis auf die noch zu diskutierenden strukturellen Verhältnisse in diesen Verbindungen.

<sup>6</sup> H. Nöth und U. Schuchardt, J. Organomet. Chem. **24**, 435 (1976); W. Erl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **103**, 3563 (1970).

<sup>7</sup> H. Nöth und U. Schuchardt, J. Organomet. Chem. **125**, 155 (1977).

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Komplexe 2–5

Verbindung	$\delta\text{C}-\text{CH}_2$ <sup>b)</sup>	$\delta\text{C}-\text{CH}_3$ <sup>c)</sup>	$\delta\text{B}-\text{CH}_3$	$\delta^{11}\text{B}$ <sup>d)</sup>	$\Delta\delta^{11}\text{B}$
<b>1</b>	2.30 <sup>e)</sup>	0.87	0.99	66.0	—
<b>2</b>	2.0	1.10	1.04	33.0	33.0
<b>3</b>	2.1	1.09	1.05	33.3	32.7
<b>4</b>	1.9	1.26	0.85	38.8	27.2
		1.09	0.79	26.0	40.0
<b>5</b>	2.1	1.18	0.86	39.3	26.7
		1.06	0.82	28.0	38.0

<sup>a)</sup> In  $\text{CDCl}_3$  gegen TMS int. bzw.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ext., Tieffeldverschiebung positiv.

<sup>b)</sup> Multipllett.

<sup>c)</sup> Tripllett.

<sup>d)</sup> Singulett.

<sup>e)</sup> Quartett,  $J = 7.8$  Hz.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzen erfahren durch die Komplexierung eine signifikante Hochfeldverschiebung, die eindeutig die Einbeziehung der Boratome in die Komplexierung dokumentiert und damit Metall-Bor-Wechselwirkungen anzeigt. Mit ca. 33 ppm liegen die Hochfeldverschiebungen für die Tetracarbonylkomplexe etwas unter den für die entsprechenden Eisen- bzw. Cobaltkomplexe gefundenen Werten ( $\Delta\delta = 38.2$  bzw. 39.2)<sup>1a)</sup>, bedingt durch den verschiedenen Anisotropie-Effekt der Metalle.

Wie bereits nach den Protonenresonanzspektren zu erwarten, treten im  $^{11}\text{B}$ -NMR der Komplexe **4** und **5** jeweils zwei Signale auf, was auf die unterschiedliche Umgebung der Boratome zurückzuführen ist.

Die Infrarotspektren zeigen drei bzw. zwei intensive CO-Banden für die Tetracarbonyl- bzw. Dicarbonyl-Komplexe. Die Lage und das Aufspaltungsmuster der C–H-Valenzschwingungen erfahren durch die Komplexierung keine Veränderung.

Tab. 2. IR-Spektren der Komplexe 2–5 im  $\nu\text{CO}$ - und  $\nu\text{CC}$ -Bereich ( $\text{CCl}_4$ )

Verbindung	$\nu\text{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu\text{CC}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>1</b>		1536 w
<b>2</b>	2023 s, 1961 ss, 1940 ss	1471 w
<b>3</b>	2056 s, 1973 ss, 1935 ss	1472 w
<b>4</b>	1959 ss, 1909 ss	1469 w
<b>5</b>	1974 ss, 1925 ss	1468 w

Um jeweils  $\approx 65 \text{ cm}^{-1}$  wird die C=C-Valenzschwingung im Vergleich zu **1** erniedrigt. Aufgrund der Symmetrie des Thiadiborolenrings tritt diese Bande nur mit geringer Intensität auf. Die Aufnahme von Raman-Spektren ist nicht möglich, da im Laserstrahl sofort Zersetzung eintritt.

## Diskussion

Die Verbindungen **2** und **3** bzw. **4** und **5** können nach der 18-Elektronenregel als „Thiainen“-Komplexe beschrieben werden, in denen aufgrund der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der  $\text{C}_2\text{B}_2\text{S}$ -Ligand *pentahapto* gebunden ist. Die Komplexe sind deshalb auch als *nido*-Verbindungen

mit sechs Gerüstatomen ( $C_2B_2SM$ ) aufzufassen<sup>8)</sup>. Zum Zusammenhalt des Gerüsts sind  $2n + 4 = 16$  Gerüsteelektronen ( $n =$  Zahl der Gerüstatome) erforderlich, sie werden durch zwei C (6), zwei B (4), ein S (4) sowie durch den Zweielektronendonator  $M(CO)_4$  zur Verfügung gestellt. Die Bis(thiadiborolen)-Komplexe lassen sich ebenso beschreiben. Auch hier handelt es sich um 6-Ecken-*nido*-Verbindungen, in denen das Zentralatom die gemeinsame Spitze zweier solcher *nido*-Einheiten darstellt.

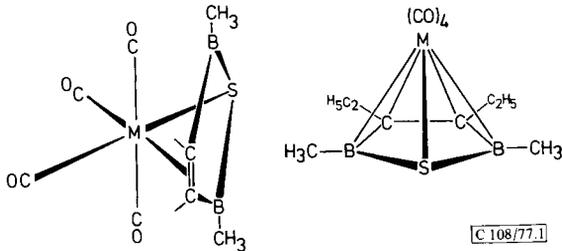


Abb. 1. Schematische Darstellung von Tetracarbonyl(thiadiborolen)metall-Komplexen, links in oktaedrischer, rechts in *nido*-Anordnung

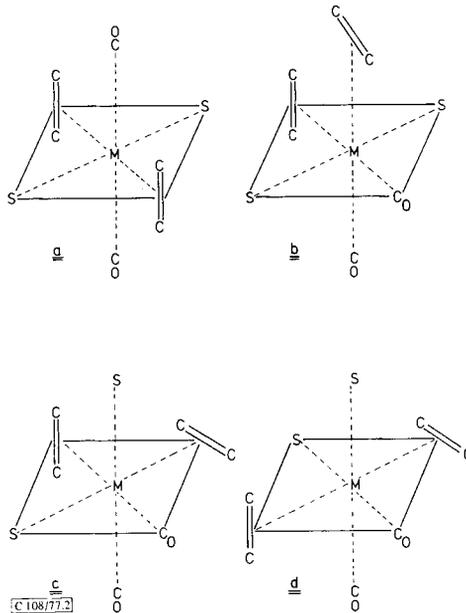


Abb. 2. Mögliche Konfigurationen von Dicarbonylbis(thiadiborolen)metall-Komplexen

Für die Komplexe 4 und 5 sind mehrere Strukturmöglichkeiten zu diskutieren, wie in Abb. 2 schematisch gezeigt ist. Durch das Auftreten von zwei  $\nu_{CO}$ -Absorptionen im IR-Spektrum kann die zweifellos sterisch günstige *trans*-Anordnung **a** als Strukturmöglich-

<sup>8)</sup> K. Wade, Chem. Brit. 11, 177 (1975); zit. Lit.

lichkeit ausgeschlossen werden. Es ergeben sich bei einer *cis*-Stellung der CO-Gruppen die drei Isomeren **b** (S-Atome in *trans*-Stellung zueinander), **c** (ein S-Atom *trans* zu CO) und **d** (beide S-Atome jeweils *trans* zu CO).

Die Strukturmöglichkeit **d** erscheint gegenüber den beiden anderen (**b** und **c**) begünstigt, da hier ein möglichst großer Abstand zwischen den raumfüllenden Ethylgruppen der beiden Ringe gegeben ist. Für diese Konfiguration sprechen die röntgenographischen Befunde an Tricarbonyl(thiadiborolen)eisen-Komplexen<sup>1a, 2)</sup>, in denen der Schwefel jeweils die *trans*-Position zu CO einnimmt. Der Strukturvorschlag **d** ist auch in Einklang mit den <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren von **4** und **5**. Danach steht je eine BCH<sub>3</sub>-Einheit des Ringes in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer CO-Gruppe, die andere zum S-Atom des zweiten Liganden. Im Gegensatz zu **2**, **3**, **4** und **5** ruft die Wechselwirkung des Bors mit einer CO-Gruppe in dem Pentacarbonylchrom-Komplex des 2-Diethylboryl-5-methylthiophens<sup>7)</sup> eine geringere Hochfeldverschiebung des <sup>11</sup>B-Signals ( $\Delta\delta = 15$  ppm) hervor.

Herrn Dr. K. Steinbach und Herrn A. Mbonimana danken wir für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren. Diese Untersuchungen wurden durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, sowie durch den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über Molekularsieben getrocknet und mit N<sub>2</sub> gesättigt. Kernresonanzspektren wurden am Gerät Varian XL 100, Massenspektren am Gerät CH 7 der Firma MAT, Bremen, aufgenommen.

*Tetracarbonyl(3,4-diethyl-2,5-dimethyl- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolen)chrom (2) und Dicarboxylbis(3,4-diethyl-2,5-dimethyl- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolen)chrom (4)*: 0.47 g (2.8 mmol) **1** und 0.62 g (2.8 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> werden in 25 ml THF 4 h mit einer Hg-Hochdrucklampe belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird unverbrauchtes Cr(CO)<sub>6</sub> bei 30°C/0.02 Torr absublimiert, danach **2** als gelbgrüne Flüssigkeit bei 50°C/0.02 Torr destilliert. Ausb. 0.20 g (21%).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>B<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>S (329.9) Ber. C 43.69 H 4.88 Gef. C 43.48 H 4.57 Molmasse 330 (MS)

Aus dem Destillationsrückstand sublimiert bei 120°C/10<sup>-4</sup> Torr gelbes **4**. Ausb. 70 mg (11%), Schmp. 169–170°C.

Eine Lösung von 0.40 g (2.4 mmol) **1** und 0.52 g (2.4 mmol) (Benzol)tricarbonylchrom in 20 ml Cyclohexan wird 20 h mit dem Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt. Danach werden Lösungsmittel und unumgesetztes (Benzol)tricarbonylchrom i. Vak. entfernt, anschließend **4** bei 120°C/10<sup>-4</sup> Torr sublimiert. Ausb. 0.17 g (32%).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>B<sub>4</sub>CrO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (439.8) Ber. C 49.15 H 7.33 Gef. C 49.20 H 7.26 Molmasse 440 (MS)

*Tetracarbonyl(3,4-diethyl-2,5-dimethyl- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolen)molybdän (3) und Dicarboxylbis(3,4-diethyl-2,5-dimethyl- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolen)molybdän (5)*: Durchführung wie bei **2**, **4**. Ansatz 0.48 g (2.9 mmol) **1** und 0.76 g (2.9 mmol) Mo(CO)<sub>6</sub>.

**3**: gelbgrüne Flüssigkeit, Sdp. 48–50°C/0.02 Torr, Ausb. 0.19 g (18%).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>B<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>S (373.8) Ber. C 38.55 H 4.31 Gef. C 38.20 H 4.19 Molmasse 374 (MS)

**5**: gelbe Kristalle; Subl. 130°C/10<sup>-4</sup> Torr, Schmp. 159–160°C (CHCl<sub>3</sub>), Ausb. 0.11 g (16%).

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>B<sub>4</sub>MoO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (483.8) Ber. C 44.69 H 6.67 Gef. C 44.47 H 6.77 Molmasse 484 (MS)