

Darstellung und Eigenschaften von 1,3,2-Diazaborolin-Komplexen

Joachim Schulze und Günter Schmid*

Fachbereich Chemie der Universität Essen,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 2. Juni 1980

1,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl- Δ^4 -1,3,2-diazaborolin (**1a**) und 2-Methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)- Δ^4 -1,3,2-diazaborolin (**1b**) reagieren mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ zu den Diazaborolinkomplexen (Ring- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**2a, b**)). Die Synthese von **2a** gelingt auch aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und **1a** durch UV-Bestrahlung oder thermisch. Die Diazaboroline **1a** und **1b** dienen als 6π -Elektronendonatoren. Im Gegensatz dazu wird 2,4,5-Trimethyl-1,3-diphenyl- Δ^4 -1,3,2-diazaborolin (**1c**) über einen der Phenylringe an die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert (**2c**). $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ substituiert in **2a** das Diazaborolin und bildet $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, während NO^+ eine CO-Gruppe verdrängt und Dicarbonyl $[\eta^5$ -(1,3-di-*tert*-butyl-2-methyl-1,3,2-diazaborolin)]nitrosylchrom-hexafluorophosphat (**3**) ergibt. Mesitylen substituiert den Diazaborolinring, wogegen Hexamethylborazin keine Reaktion auslöst. Aufgrund von IR-, ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -NMR- sowie massenspektroskopischen Untersuchungen werden Vorschläge für die Molekülstrukturen gemacht.

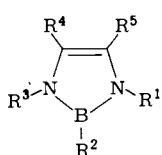
Synthesis and Properties of 1,3,2-Diazaboroline Complexes

1,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl- Δ^4 -1,3,2-diazaboroline (**1a**) and 2-methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)- Δ^4 -1,3,2-diazaboroline (**1b**) react with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ to form the diazaboroline complexes (ring- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**2a, b**)). The synthesis of **2a** also succeeds with $\text{Cr}(\text{CO})_6$ and **1a** by UV irradiation or thermally. The diazaborolines **1a** and **1b** serve as 6π -electron donors. In contrast, 2,4,5-trimethyl-1,3-diphenyl- Δ^4 -1,3,2-diazaboroline (**1c**) is coordinated to the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ group via one of the phenyl rings (**2c**). $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ substitutes the diazaboroline in **2a** to form $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, whereas NO^+ displaces one CO group to give dicarbonyl $[\eta^5$ -(1,3-di-*tert*-butyl-2-methyl-1,3,2-diazaboroline)]nitrosylchromium-hexafluorophosphate (**3**). Mesitylene substitutes the diazaboroline ring, while hexamethylborazine starts no reaction. As a result of IR, ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -NMR as well as mass spectroscopic investigations, proposals for the molecular are made.

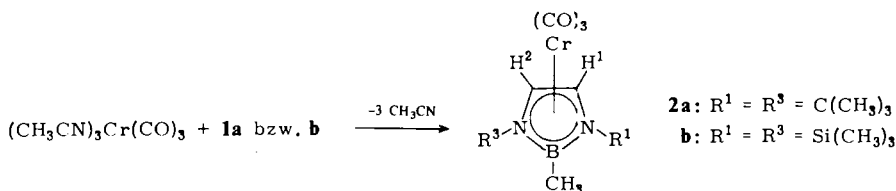
Δ^4 -1,3,2-Diazaboroline können in Übergangsmetallkomplexen als 6π -Elektronendonatoren dienen, wie wir kürzlich am Beispiel des Tricarbonyl(1,3-di-*tert*-butyl-2-methyl-1,3,2-diazaborolin)chroms (**2a**) zeigen konnten¹⁾. Im Gegensatz zu den formal als Anion fungierenden 1,2-Azaborolinyl-Systemen²⁾ stellen die 1,3,2-Diazaboroline Neutralliganden dar. Als geeignete Übergangsmetalle kommen daher vorwiegend die Elemente der VI. Nebengruppe in Frage, die in Form der $(\text{CO})_3\text{M}$ -Fragmente durch das Diazaborolin Edelgaskonfiguration erlangen können. Nachfolgend berichten wir über Versuche zur Darstellung und Untersuchung neuartiger Diazaborolinkomplexe.

Präparatives

Derivate der Δ^4 -1,3,2-Diazaboroline mit anderen als Bor-Kohlenstoffsubstituenten sind relativ instabil³⁾, weshalb für die Syntheseveruche die Derivate **1a** – **c** ausgewählt wurden. **1a** und **1b** reagieren mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in Dioxan bei $80 - 90^\circ\text{C}$ in 91% Ausbeute zu den gelben Komplexen **2a**¹⁾ und **2b**.



1	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a ³⁾	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	H
b	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	H	H
c ⁴⁾	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃

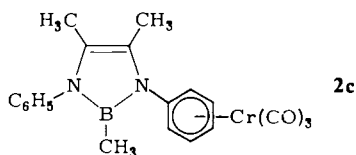


Am Beispiel von **1a** wurden auch andere Synthesemethoden versucht. So gelingt es, **2a** photochemisch aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und **1a** in Diethylether darzustellen. Die Ausbeuten betragen hier allerdings nur etwa 13%. In noch geringeren Ausbeuten (4.1%) bildet sich **2a** aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und **1a** in siedendem Dioxan im Verlaufe von 60 h. Die Kristallisation aus Chloroform oder Ether erbringt in beiden Fällen gelbe, sehr dünne, lange Nadeln, die bislang allesamt für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet waren. **2a** zersetzt sich beim Erhitzen ab 170°C , **2b** ab 150°C . **2a** und **2b** sind im festen Zustand an Luft einige Tage stabil, in Lösung nur einige Stunden. Sie lösen sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln. In aromatischen Lösungsmitteln setzt rasche Zersetzung ein.

1a und **1b** reagieren weder mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ noch mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$. Verschiedenartigste Versuchsvarianten erbrachten keinerlei Reaktion im gewünschten Sinne. Stets wurden nur die Ausgangsverbindungen zurückerhalten.

Bei der Verwendung von **1c** als Ligand werden dem Metall im Diazaborolin und in den Phenylgruppen 2 verschiedene 6π -Elektronensysteme angeboten. Tricarbonylchromkomplexe von monosubstituierten Benzolen sind hinlänglich bekannt⁵⁾.

Setzt man **1c** mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in Dioxan bei 80°C um, so lassen sich neben Zersetzungsprodukten aus der Lösung in 8.7% Ausbeute lichtempfindliche, thermolabile Kristalle von **2c** isolieren, in dem die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an einen der beiden Phenylringe gebunden ist.



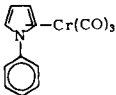
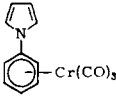
Das gelb-grüne **2c** erleidet ab 60 °C Zersetzung, langsam jedoch auch bei Raumtemperatur und sogar im Kühlschrank.

Spektroskopische Untersuchungen und Diskussion

IR-Spektren

In Tab. 1 sind die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Verbindungen **2a** – **c** zusammen mit denen vergleichbarer Pyrrol-Komplexe aufgeführt.

Tab. 1. IR-Daten von **2a** – **c** sowie vergleichbarer Pyrrol-Komplexe im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (cm^{-1})

Verbindung	A_1	$\nu(\text{CO})^a$ E	Lösungs- mittel
2a	1919 (sst) 1940 (sst)	1830 (Sch), 1820 (sst) 1845 (sst), 1835 (sst)	Nujol Ether
2b	1922 (sst) 1945 (sst)	1835 (Sch), 1822 (sst) 1850 (sst), 1840 (sst)	Nujol Ether
2c	1955 (sst)	1900 (Sch), 1880 (sst)	Nujol
	1940	1840, 1822	Benzol ⁶⁾
	1967	1891	Benzol ⁶⁾

^{a)} sst = sehr stark, Sch = Schulter.

Der Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen in den Komplexen, in denen die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den Heterocyclen gebunden ist, mit solchen, wo der Phenylrest als Komplexligand dient, ergibt, daß die Koordination des Heterocyclen stets kleinere $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen bewirkt als die Koordinaten der Phenylgruppe. Während im Falle der Pyrrolkomplexe ein direkter Vergleich möglich ist, können in den Diazaborolinkomplexen allerdings nur verschiedenartig substituierte Systeme verglichen werden. Die Unterschiede in den Bandenlagen lassen sich gut verstehen, da sich in den Diazaborolin- und Pyrrol-Ringen die 6π -Elektronen auf 5 Ringatome, im Phenylrest auf 6 Ringatome verteilen. Hierdurch wird der ohnehin durch die N-Atome schon stark ausgeprägte Donorcharakter der Fünfringheterocyclen noch verstärkt, was in den langwelligen Verschiebungen der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen zum Ausdruck kommt.

Massenspektren

Der massenspektroskopische Abbau der Komplexe **2a** – **c** folgt dem bekannten Abbauschema von Komplexen des Typs $\text{LCr}(\text{CO})_3$ ⁷⁾ (L = Arenligand), wonach LCrCO^+ , LCr^+ und Cr^+ als charakteristische Fragmente auftreten.

Tab. 2 enthält die wichtigsten Fragmente von **2a** – **c**. Auf die Wiedergabe der Fragmentierung der Ringe wurde verzichtet, da sie an dieser Stelle unwesentlich erscheint.

Tab. 2. Massenspektroskopische Fragmentierung der Komplexe **2a** – **c** (20°C, 70 eV, Intensitäten *I* in rel. %)

Ion	2a		2b		2c	
	<i>m/e</i>	<i>I</i>	<i>m/e</i>	<i>I</i>	<i>m/e</i>	<i>I</i>
M ⁺	330	14.2	362	7.7	398	17.2
M ⁺ – 2 CO	274	7.2	306	4.1	342	13.5
M ⁺ – 3 CO	246	100.0	278	100.0	314	99.0
Ring ⁺	194	21.4	226	13.6	262	33.5
Cr ⁺	52	48.5	52	21.7	52	100.0

Auffälligster Unterschied gegenüber (Aren)tricarbonylchrom-Komplexen ist das Auftreten der LCr⁺-Peaks mit 100%, während dieser in den Aren-Komplexen meist relativ schwach ist. Basispeak ist dort stets das Cr⁺-Ion. **2c** zeigt sowohl für LCr⁺ als auch Cr⁺ höchste Intensitäten. Ähnliches massenspektroskopisches Verhalten wie die Diazaborolin-Komplexe zeigen (Borazin)- und (Diazadiborin)tricarbonylchrom-Verbindungen^{8,9}.

Kernresonanzspektren

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten von **2a** – **c** in CDCl₃ sowie Differenzbeträge zu den Verbindungen **1a** – **c** (δ-Werte gegen i.-TMS) (Δδ = δ_{Ligand} – δ_{Komplex})

Verbindung	δH ¹	ΔδH ¹	δ ¹ H			
			δC–CH ₃	ΔδC–CH ₃	δB–CH ₃	ΔδB–CH ₃
2a	6.05	0.11	–	–	1.10	–0.34
2b	5.85	0.05	–	–	0.75	0.03
2c	–	–	2.19 1.81	–0.34 0.04	0.62	0.08

Verbindung	δC(CH ₃) ₃		δ ¹ H		δC ₆ H ₅	ΔδC ₆ H ₅
	δC(CH ₃) ₃	ΔδC(CH ₃) ₃	δSi(CH ₃) ₃	ΔδSi(CH ₃) ₃		
2a	1.46	–0.03	–	–	–	–
2b	–	–	0.40	–0.02	–	–
2c	–	–	–	–	5.42 7.3	1.68 –0.2

Ringprotonen komplexierter Aromaten in Komplexen (Aren)Cr(CO)₃ zeigen in der Regel im Vergleich zum freien Liganden signifikante Hochfeldverschiebungen, wie z. B. im (C₆H₆)Cr(CO)₃ von 1.7 ppm¹⁰. In den Diazaborolinkomplexen **2a** und **2b** fällt die Hochfeldverschiebung der direkt an den Ring gebundene Protonen dagegen nur sehr gering aus. Die Hochfeldverschiebung in (Aren)tricarbonylchrom-Komplexen ist umso geringer ausgeprägt, je stärker das Donorvermögen des Aromaten. Der in den IR-Spektren bereits dokumentierte verstärkte Donorcharakter der Diazaboroline im Vergleich zu Aromaten wird hiermit bestätigt. Die Signale der C(CH₃)₃- und Si(CH₃)₃-

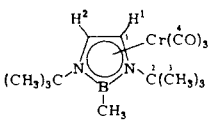
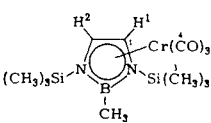

Gruppen bleiben durch die Komplexbildung nahezu unbeeinflusst. Auffällig ist dagegen das verschiedene Verhalten der B-CH₃-Gruppe in **2a** und **2b**. Im Falle von **2a** werden die Protonen recht deutlich zu tieferem Feld verschoben, während in **2b** keine nennenswerte Verschiebung eintritt. Eine eindeutige Erklärung für diesen Befund gibt es unsererseits derzeit nicht. Die ¹H-NMR-Daten von **2c** belegen noch klarer als die ν(CO)-Schwingungen die Komplexbildung eines der beiden Phenylringe. Während die Protonensignale des einen Phenylringes bei δ = 7.3 im erwarteten Bereich liegen, sind die des anderen Ringes mit δ = 1.68 um denselben Betrag hochfeldverschoben wie diejenigen des Benzols im (C₆H₆)Cr(CO)₃¹⁰. Die unsymmetrische Substitution des Diazaborolins in **2c** liefert nun auch 2 Signale für die beiden C-CH₃-Gruppen. Wir ordnen das Signal mit dem kleineren Δδ-Wert bei δ = 1.81 der Methylgruppe in Nachbarschaft zum unkomplexierten C₆H₅-Ring zu.

In Tab. 4 sind die ¹¹B-Kernresonanzdaten der Verbindungen **2a**–**c** sowie die Differenzbeträge zu den Signalen der freien Ringe enthalten.

Tab. 4. ¹¹B-NMR-Daten von **2a**–**c** in THF sowie Differenzbeträge zu den Verbindungen **1a**–**c** (δ-Werte gegen BF₃-Etherat) (Δδ = δ_{Ligand} – δ_{Komplex})

Verbindung	δ ¹¹ B	Δδ ¹¹ B
2a	17.6	7.9
2b	20.9	12.5
2c	29.3	–1.3

Tab. 5. ¹³C-NMR-Daten von **2a**, **b** und Differenzbeträge zu **1a**, **b** sowie Daten von Vergleichssubstanzen (δ-Werte gegen TMS) (Δδ = δ_{Ligand} – δ_{Komplex})

	δC ^{1a}	ΔδC ¹	δ ¹³ C		ΔδC ²	δC ³	ΔδC ³	δC ⁴
 2a	89.8 <i>J</i> _{C¹H¹} = 181 Hz <i>J</i> _{C¹H²} = 11 Hz	21.7	56.9	–4.4	31.7	±0	234.6	
 2b	95.2 <i>J</i> _{C¹H¹} = 197.8 Hz <i>J</i> _{C¹H²} = 13.7 Hz	23.6	–	–	1.2	0.1	234.4	
 Cr(CO) ₃	93.5 ^{b)} ¹³⁾ <i>J</i> _{C¹H¹} = 175 Hz	–	–	–	–	–	233.34	
Cr(CO) ₆	–	–	–	–	–	–	211.2 ¹⁴⁾	

a) Standard CDCl₃, mit 77.15 ppm auf TMS umgerechnet. – b) In CH₂Cl₂.

In praktisch allen π -gebundenen Bor-Stickstoff-Übergangsmetallkomplexen beobachtet man eine Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Signals gegenüber dem unkomplexierten Liganden¹¹. Bei **2a** und **2b** betragen die Differenzen 7.9 und 12.5 ppm. (Zum Vergleich: bei Tricarbonyl(hexamethylborazin)chrom: 8.1 ppm¹².) Andersartig muß sich **2c** verhalten, da hier Bor- und Stickstoffatome mit dem Metall nicht in unmittelbarer Wechselwirkung stehen. Die Komplexierung einer Phenylgruppe führt sogar zu einem, wenn auch geringfügigen, gegenteiligen Effekt ($\Delta\delta^{11}\text{B} = -1.3$ ppm).

Tab. 5 enthält die ^{13}C -NMR-Daten der Diazaborolinkomplexe **2a** und **2b** sowie einiger Vergleichssubstanzen.

Bei (Aren)tricarbonylchrom-Komplexen findet man in den ^{13}C -NMR-Spektren eine Tieffeldverschiebung für die C-Atome der CO-Gruppen gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sowie eine Hochfeldverschiebung für die Ringkohlenstoffe im Vergleich zum freien Liganden. Dabei ist die Tieffeldverschiebung umso größer, je stärker der Donorcharakter der Aromatensubstituenten ist¹⁴.

Die Lage der ^{13}C -Signale der CO-Gruppen in **2a** und **2b** charakterisiert die Diazaboroline **1a** und **1b** als relativ starke Donatorliganden. Für die Ringkohlenstoffatome tritt die erwartete Hochfeldverschiebung ein, welche belegt, daß diese an der Bindung zum Metall partizipieren.

Die ^{13}C -Signale der B-CH₃-Gruppen sind weder den Spektren der Liganden noch denen der Komplexe aufgrund des Relaxationsverhaltens der Borkerne zu entnehmen.

Aus den erläuterten spektroskopischen Befunden folgen für **2a** und **2b** eindeutig Strukturen, wie wir sie schon früher für **2a**¹¹ beschrieben haben. Nach Rechnungen von R. Hoffmann für **2a** resultiert ein Energieunterschied von 51.4 kJ zwischen der energieärmeren ekliptischen Anordnung und der gestaffelten Form¹⁵.

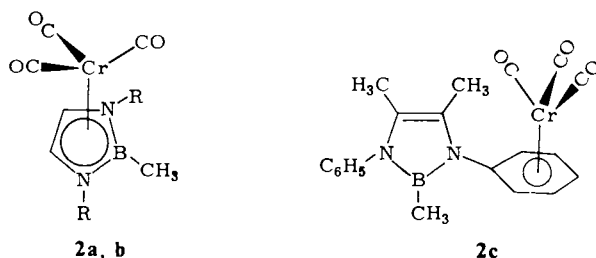


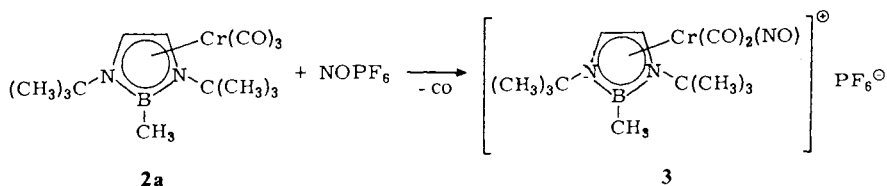
Abb.: Links: Strukturvorschlag für Tricarbonyl(diazaborolin)chrom-Komplexe (ekliptisch); rechts: Strukturvorschlag für **2c**

Die Struktur von **2c** ist aufgrund der spektroskopischen Befunde ebenfalls eindeutig. Am Beispiel des (Anisol)- und (*o*-Toluidin)tricarbonylchroms wurde gezeigt, daß sich die 3 CO-Gruppen ekliptisch zum C₆-Ring, d. h. über C¹, C³ und C⁵ anordnen. Da im Falle von **2c** der Ligand als aminosubstituiertes Benzol aufzufassen ist, kann auf eine entsprechende Stellung der Cr(CO)₃-Gruppe geschlossen werden.

Reaktionen von Tricarbonyl[η^5 -(1,3-di-*tert*-butyl-2-methyl-1,3,2-diazaborolin)]chrom (2a)

Am Beispiel von **2a** wurden einige chemische Reaktionen untersucht, die der Substitution des Diazaborolinringes bzw. der CO-Gruppen dienen, um die aus den spektroskopischen Untersuchungen resultierenden Eigenschaften bezüglich des Donor- und Akzeptorverhaltens der Liganden zu bestätigen.

Bestrahlt man eine THF-Lösung von **2a** mit UV-Licht und gibt anschließend etwas weniger als 1 Äquivalent $P(C_6H_5)_3$ zu, so kann, ebenso wie bei der gleichzeitigen Bestrahlung von **2a** mit $P(C_6H_5)_3$ in THF, in 90% Ausbeute (bez. auf $P(C_6H_5)_3$) $(CO)_4Cr[P(C_6H_5)_3]_2$ isoliert werden. Rührt man eine toluolische Lösung von **2a** mit $NOPF_6$, so bildet sich in 77.6% Ausbeute der Nitrosylkomplex **3**.



3 zerfällt in Lösung rasch, wobei paramagnetische Zersetzungsprodukte auftreten. Diese verhindern die Aufnahme auswertbarer Kernresonanzspektren. Das IR-Spektrum in CH_2Cl_2 zeigt bei 2030 und 1952 cm^{-1} 2 $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen und bei 1690 cm^{-1} eine starke $\nu(\text{NO})$ -Bande. Das hohe Donorvermögen des Diazaborolinringes sowie das stark ausgeprägte Akzeptorvermögen des NO-Liganden erwirken eine sehr langwellige Verschiebung der NO-Frequenz im Vergleich zum NO^+ ($2200 - 2300\text{ cm}^{-1}$) oder auch zum $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{Cr(CO)}_2\text{NO}]^+ \text{PF}_6^-$ (1758 cm^{-1})¹⁶.

Mesitylen reagiert mit **2a** in hohen Ausbeuten zu $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]\text{Cr(CO)}_3$ unter Freisetzung des Diazaborolins **1a**. Dagegen vermag Hexamethylborazin mit **2a** weder unter Substitution des Ringes noch der CO-Gruppen zu reagieren, wie Versuche unter diversen Reaktionsbedingungen ergaben.

Die Bildung von $(\text{CO})_4\text{Cr}[P(C_6H_5)_3]_2$ aus **2a** und $P(C_6H_5)_3$ überrascht, weil (Aren)tricarbonylchrom-Komplexe unter UV-Bestrahlung in THF Dicarbonyl(THF)chrom-Komplexe bilden, die mit Phosphanen zu den entsprechenden Derivaten weiterreagieren^{17,18}. Im vorliegenden Fall wird der Heterocyclus verdrängt, wobei es sogar zu einer CO-Wanderung kommt. Dieser Befund deckt sich aber mit den Aussagen über die starken Donoreigenschaften des Diazaborolins, welche dieses leichter substituierbar machen als die starken π -Akzeptorliganden CO. Lediglich der noch stärkere π -Akzeptor NO kann CO verdrängen.

Die Bildung von Tricarbonyl(mesitylen)chrom aus **2a** und Mesitylen ist mit den bisherigen Befunden ebenfalls in Übereinstimmung. Zwar weisen die ^{13}C -NMR-Daten Aromaten wie Benzol oder Mesitylen als ähnlich gute Donatoren wie **1a**, aus¹, doch dürfte auch hier das bessere Donator/Akzeptor-Verhalten der Aromaten gegenüber den Diazaborolinen ausschlaggebend für ihre insgesamt besseren Ligandeneigenschaften sein.

Als reine Bor-Stickstoff-Systeme sollten sich die Borazine noch unterschiedlicher zu Aromaten verhalten. Deshalb verwundert nicht, daß Hexamethylborazin mit **2a** keine Reaktion eingeht.

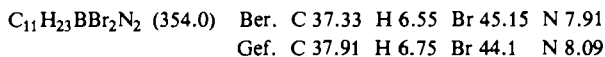
Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir herzlich für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

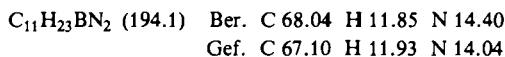
Die Versuche wurden in absolutierten, frisch destillierten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln in Glas-Schliffapparaturen durchgeführt.

IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 597 und 283 B. – NMR-Spektren: Bruker WP-60, Varian CFT 20 und XL 100. – Massenspektren: Varian CH 7.

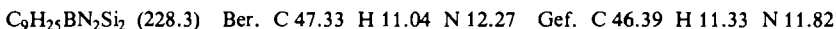
*1,3-Di-tert-butyl-2-methyl- Δ^4 -1,3,2-diazaborolin (1a)*¹⁹⁾: In einem 2-l-Dreihalskolben werden gleichzeitig unter starkem Rühren 19.92 g (120 mmol) 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien²⁰⁾ in 100 ml Petrolether (40–60°C) und 22.93 g (120 mmol) Dibrommethylboran in 100 ml Diethylether langsam in 1 l Petrolether (40–60°C) getropft. Es fällt gelbes 2-Brom-1,3-di-*tert*-butyl-2-methyl-1,3,2-diazaborolium-bromid aus. Nach dem Eintropfen wird noch 1 h gerührt. Das gelbe Salz frittet man ab, wäscht es mit Ether und Petrolether und trocknet i. Vak. Zur Reinigung von polymeren Bestandteilen wird das Produkt zweimal mit je 250 ml Toluol gerührt, mit Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 30 g (70%).



Zu 30 g (84.7 mmol) 2-Brom-1,3-di-*tert*-butyl-2-methyl-1,3,2-diazaborolium-bromid in 500 ml THF werden unter Stickstoff 3.9 g (169.4 mmol) Natrium gegeben und 24 h gerührt. Die festen Bestandteile frittet man anschließend ab. Um gelöstes NaBr, das die Destillation behindert, zu entfernen, wird das THF abgezogen. Der Rückstand wird mit 80 ml Petrolether (40–60°C) aufgenommen und feste Bestandteile abgetrennt. Nach Waschen des Rückstandes mit Petrolether wird die gesamte Lösung unter Stickstoff fraktionierend destilliert. Das farblose Produkt geht bei 40–70°C/10⁻¹ Torr über. Es enthält stets wechselnde Anteile von 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien, die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt werden können. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in 50 ml Benzol mit der entsprechenden Menge Mo(CO)₆ 7 h zum Sieden erhitzt. Anschließend zieht man das Benzol ab und nimmt mit 50 ml Petrolether auf. Bei 0°C wird vom festen Tetracarbonyl(1,4-di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien)molybdän abgefrittet und erneut destilliert. Die klare Flüssigkeit geht bei 45–55°C/10⁻¹ Torr über. Ausb. 12.9 g (77%).



2-Methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)- Δ^4 -1,3,2-diazaborolin (1b): Zu 20.6 g (100.8 mmol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)ethyldiamin²¹⁾ in 300 ml Petrolether und 50 ml Diethylether werden bei 0°C 205 mmol *n*-Butyllithium in 200 ml Hexan getropft. Die Reaktionslösung läßt man 10 h rühren und erhitzt sodann 6 h zum Sieden. Anschließend werden bei –30°C 18.74 g (100.8 mmol) Dibrommethylboran in 100 ml Petrolether in die Lösung eingetropft. Nach langsamem Auftauen rührt man das Reaktionsgemisch bei Raumtemp. und frittet ausgefallenes LiBr ab. Die anschließende Destillation ergibt bei 110–113°C/28–30 Torr farbloses *2-Methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaborolidin*. Ausb. 15 g (65%).



8.67 g (37.9 mmol) 2-Methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaborolidin werden 48 h mit 1.0 g 10proz. Palladium-Aktivkohle-Katalysator unter Rückfluß gehalten (220–230°C). Dabei wird

ein langsamer Stickstoffstrom durch den Reaktionsraum geblasen. Bei der anschließenden Destillation geht bei 107–108 °C/29 Torr farbloses, klares **1b** über. Ausb. 7.8 g (90%).

$C_9H_{23}BN_2Si_2$ (226.2) Ber. C 47.75 H 10.25 N 12.38 Gef. C 47.01 H 10.40 N 12.33

Tricarbonyl[η^5 -(1,3-di-*tert*-butyl-2-methyl-1,3,2-diazaborolin)]chrom (**2a**): Neben der unter Lit.¹⁾ beschriebenen Synthese gelingt die Darstellung von **2a** photochemisch und thermisch aus $Cr(CO)_6$.

a) Photochemische Synthese: 0.5 g (2.3 mmol) $Cr(CO)_6$ und 1.5 g (7.7 mmol) **1a** in 100 ml Diethylether werden mit einer Hg-Niederdrucklampe 8 h in einer Quarzumlappapparatur bestrahlt. Dabei färbt sich die Lösung unter CO-Entwicklung zuerst gelb, später braun. Anschließend zieht man den Ether ab und rührt den Rückstand 30 min in 250 ml Petrolether (40–60 °C). Man frittet heiß ab, engt die Lösung auf 20 ml ein und trennt den gelben Niederschlag, der noch $Cr(CO)_6$ enthält, ab. $Cr(CO)_6$ wird bei 40 °C/10⁻¹ Torr absublimiert. Ausb. 100 mg (13.3%).

$C_{14}H_{23}BCrN_2O_3$ (330.1) Ber. C 50.93 H 7.02 B 3.59 Cr 15.72 N 8.49
Gef. C 50.46 H 7.13 B 3.6 Cr 15.08 N 8.61

b) Thermische Synthese: 0.8 g (3.6 mmol) $Cr(CO)_6$ und 1.3 g (6.7 mmol) **1a** in 50 ml Dioxan werden 60 h zum Sieden erhitzt. Danach trennt man vom abgeschiedenen Metall ab und entfernt das Dioxan i. Vak. Der Rückstand wird mit 200 ml siedendem Petrolether (40–60 °C) 30 min gerührt und von der noch heißen Lösung abgefrittet. Die Petroletherlösung engt man auf 20 ml ein und frittet den gebildeten gelben Niederschlag ab. Die Abtrennung von geringen Mengen $Cr(CO)_6$ gelingt bei 40 °C/10⁻¹ Torr. Der Komplex stimmt nach IR- und NMR-Spektren mit dem Produkt aus Versuch a) überein. Ausb. 50 mg (4.1%).

Tricarbonyl[η^5 -(2-methyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaborolin)]chrom (**2b**): 2.01 g (7.8 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ und 3.16 g (14.0 mmol) **1b** in 80 ml Dioxan werden 6 h auf 85 °C erhitzt. Von Zeit zu Zeit pumpt man freigewordenes Acetonitril ab. Die tiefbraune Lösung wird heiß filtriert. Man zieht das Dioxan ab und rührt den Rückstand mit Petrolether. Nach dem Abfritten wird mit Diethylether extrahiert. Aus der auf 20 ml eingeeengten Etherlösung frittet man bei 0 °C gelbes, feinkristallin-filzartiges **2b** ab. Ausb. 1.65 g (59%).

$C_{12}H_{23}BCrN_2O_3Si_2$ (362.2) Ber. C 39.76 H 6.40 N 7.73 Gef. C 39.65 H 6.64 N 7.25

Tricarbonyl[(2,4,5-trimethyl-3-phenyl- Δ^4 -1,3,2-diazaborolin-1-yl)benzol]chrom (**2c**): 3.5 g (13.0 mmol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ und 3.7 g (14.1 mmol) **1c** in 150 ml Dioxan werden 5 h bei 80 °C gehalten. Von Zeit zu Zeit wird entstandenes Acetonitril abgepumpt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. frittet man vom braun-grünen Rückstand ab. Das Dioxan wird abgezogen, der Rückstand mit 100 ml Petrolether/Diethylether (1:1) 12 h gerührt und der gelb-grüne Niederschlag abgetrennt. Man extrahiert diesen Niederschlag zweimal mit je 20 ml Toluol und fällt den Komplex mit Petrolether wieder aus. Ausb. 450 mg (8.7%).

$C_{20}H_{19}BCrN_2O_3$ (398.3) Ber. C 60.32 H 4.81 N 7.03 Gef. C 59.34 H 4.67 N 6.67

Umsetzung von 2a mit Triphenylphosphan: 300 mg (0.91 mmol) **2a** werden in THF 5 h mit UV-Licht bestrahlt. Danach gibt man zu der Lösung 0.23 g (0.87 mmol) Triphenylphosphan und rührt 2 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels behandelt man den grünlichen Rückstand 2 h mit Petrolether. Das IR-Spektrum des abgetrennten Rückstandes zeigt noch wenig **2a** neben *Tetracarbonylbis*(triphenylphosphan)chrom. Zur Trennung extrahiert man mit warmem THF, engt auf 10 ml ein, fällt mit Diethylether aus und frittet $(CO)_4Cr[P(C_6H_5)_3]_2$ ab. Ausb. 270 mg (90%, ber. auf eingesetztes Triphenylphosphan). – IR: $\nu(CO)$ 2050, 1930, 1880, 1849 cm^{-1} (22).

$C_{40}H_{30}CrO_4P_2$ (688.2) Ber. C 69.75 H 4.39 Gef. C 67.60 H 4.27

Führt man die Bestrahlung gleich in Gegenwart von Triphenylphosphan durch, verläuft die Umsetzung analog.

Dicarbonyl[η^5 -(1,3-di-*tert*-butyl-2-methyl-1,3,2-diazaborolin)]nitrosylchrom-hexafluorophosphat (3): 270 mg (0.88 mmol) **2a** und 120 mg (0.75 mmol) NOPF_6 rührt man in 100 ml Toluol 72 h bei Raumtemp. Man frittet den hellbraunen Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit Toluol und trocknet i. Vak. Ausb. 260 mg (77.6%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BCrF}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$ (477.1) Ber. C 32.73 H 4.86 N 8.81 Gef. C 31.27 H 5.27 N 8.60

Umsetzung mit Mesitylen: 220 mg (0.67 mmol) **2a** und 95 mg (0.78 mmol) Mesitylen in 30 ml THF werden 4 h zum Sieden erhitzt. Anschließend zieht man das THF ab und rührt den Rückstand mit Petrolether. Bei 0 °C frittet man 150 g gelbes *Tricarbonyl(mesitylen)chrom* ab, das IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert wird. Ausb. 150 mg (87%). – IR: $\nu(\text{CO})$ 1940, 1830 cm^{-1} (THF)²³. – ¹H-NMR: $\delta = 2.2, 4.9$ ²⁴.

Umsetzung von 2a mit Hexamethylborazin: 210 mg (0.63 mmol) **2a** und 210 mg (1.27 mmol) Hexamethylborazin wurden 6 h in 50 ml Dioxan bei Raumtemp. gerührt. Nachdem keine Reaktion beobachtet wurde, erhitze man 6 h zum Sieden. Auch danach war IR-spektroskopisch keine Reaktion festzustellen, worauf der Versuch abgebrochen wurde.

-
- 1) G. Schmid und J. Schulze, *Angew. Chem.* **89**, 258 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 249 (1977).
 - 2) J. Schulze und G. Schmid, *Angew. Chem.* **92**, 61 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 54 (1980); J. Schulze, R. Boese und G. Schmid, *Chem. Ber.* **113**, 2348 (1980).
 - 3) G. Schmid und J. Schulze, *Chem. Ber.* **110**, 2744 (1977).
 - 4) G. Schmid und L. Weber, *Angew. Chem.* **86**, 519 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 467 (1974).
 - 5) W. E. Silverton, *Adv. Organomet. Chem.* **13**, 48 (1975).
 - 6) K. Öfele und E. Dotzhauer, *J. Organomet. Chem.* **30**, 211 (1971).
 - 7) J. Müller und P. Göser, *Chem. Ber.* **102**, 3314 (1969).
 - 8) H. Werner und M. Scotti, *Helv. Chim. Acta* **57**, 1234 (1971).
 - 9) H. Schmidt, Dissertation, Univ. Marburg 1979.
 - 10) A. Majini und F. Taddei, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 8 (1968).
 - 11) G. Schmid, in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Aufl. Bd. 19, Borverbindungen, Teil 3*, Springer-Verlag, Berlin 1975.
 - 12) H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, *Chem. Ber.* **102**, 95 (1969).
 - 13) G. M. Bodner und L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **13**, 360 (1974).
 - 14) G. M. Bodner und L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **13**, 1335 (1974).
 - 15) Th. A. Albright und R. Hoffmann, *Chem. Ber.* **111**, 1578 (1978).
 - 16) N. G. Connolly und P. J. Kelly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2334.
 - 17) W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **102**, 3608 (1969).
 - 18) W. Strohmeier und H. Hellmann, *Chem. Ber.* **96**, 2859 (1963).
 - 19) Die früher unter Lit.³⁾ beschriebene Synthese wurde mittlerweile modifiziert, weshalb die Synthese an dieser Stelle nochmals wiedergegeben wird.
 - 20) J. M. Klugmann und R. K. Barnes, *Tetrahedron* **26**, 2555 (1970).
 - 21) R. West, M. Ishikawa und S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 727 (1968).
 - 22) J. H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3200 (1961).
 - 23) R. D. Fischer, *Chem. Ber.* **93**, 165 (1960).
 - 24) R. V. Emanuel und E. W. Randell, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 3002.

[181/80]