

137. Darstellung und Eigenschaften von Chromtricarbonyl-Komplexen strukturisomerer Borazin-Derivate¹⁾

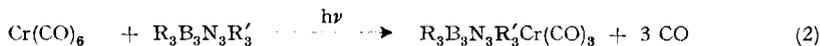
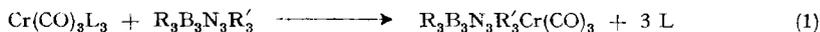
von Mario Scotti und Helmut Werner

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(28. III. 74)

Summary. The new hexaalkylborazine chromium tricarbonyls (*n*-Pr)₃B₃N₃Me₃Cr(CO)₃ (V), Me₃B₃N₃(*n*-Pr)₃Cr(CO)₃ (VI), (*i*-Pr)₃B₃N₃Me₃Cr(CO)₃ (VII) and Me₃B₃N₃(*i*-Pr)₃Cr(CO)₃ (VIII) have been prepared from *fac*-Cr(CO)₃(MeCN)₃ and the corresponding borazine in dioxane or without solvent. They are much more labile than the isomeric complex Et₃B₃N₃Et₃Cr(CO)₃ (IV) which can be readily obtained from Et₃B₃N₃Me₃Cr(CO)₃ and Et₃B₃N₃Et₃ by ring ligand exchange. The NMR., IR., UV. and Mass spectroscopic data of the complexes IV–VIII will be briefly discussed. The preparation of the borazine derivatives (*n*-Pr)₃B₃N₃Me₃ (IX) and Me₃B₃N₃(*n*-Pr)₃ (X) is also reported.

1. Einleitung. – 1967 hatten wir [2] über die Synthese eines ersten Borazin-Übergangsmetallkomplexes, Me₃B₃N₃Me₃Cr(CO)₃ (I), berichtet²⁾. I kann in guten bis sehr guten Ausbeuten ausgehend von Chromtricarbonyl-Verbindungen wie z.B. *fac*-Cr(CO)₃(MeCN)₃ [2] [3], *fac*-Cr(CO)₃(PhCN)₃ [4] oder (C₄H₈O₂)₃[Cr(CO)₃]₂ (C₄H₈O₂ = Dioxan) [3] [5] gemäss Gl. 1 dargestellt werden. Eine photochemische Synthese (Gl. 2) ist ebenfalls möglich [6].



Neben I sind gemäss Gl. 1 oder 2 auch die analogen Verbindungen Et₃B₃N₃Me₃Cr(CO)₃ (II) [3] [4] [6], Me₃B₃N₃Et₃Cr(CO)₃ (III) [6] und Et₃B₃N₃Et₃Cr(CO)₃ (IV) [7] zugänglich; die Ausbeute des Hexaäthylborazin-Komplexes ist dabei allerdings sehr gering.

Wie Studien über die chemischen Eigenschaften von I–IV gezeigt hatten, reagieren diese sehr bereitwillig mit *Lewis*-Basen L, wie z.B. tertiären Phosphinen, Phosphiten, Arsinen, Isonitrilen etc., unter Spaltung der Borazin-Metall-Bindung und Bildung von Cr(CO)₃L₃ (Umkehrung von Gl. 1). Nach Aussage kinetischer Messungen [9] [10] besitzt dabei die Art der Ringsubstituenten R und R' einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. IV reagiert z.B. mit P(OEt)₃ in Cyclohexan bei 20° ~40mal langsamer als die analoge hexamethyl-substituierte Verbindung I; der Unterschied in den Aktivierungsenergien beträgt ~4 Kcal/mol [11]. Wir hatten diese Ergebnisse in der Weise interpretiert, dass durch primären Angriff des Phosphits, möglicherweise am *Borazinring*, eine Lockerung der R₃B₃N₃R'₃-Metall-Bindung erfolgt und danach sehr rasch eine vollständige Verdrängung des heterocyclischen Liganden stattfindet.

¹⁾ 5. Mitt. über «Borazin-Metallkomplexe»; 4. Mitt., siehe [1].

²⁾ Verwendete Abkürzungen: Me = CH₃, Et = C₂H₅, *n*-Pr = *n*-C₃H₇, *i*-Pr = *i*-C₃H₇, Ph = C₆H₅.

Um weiteren Aufschluss über die Bedeutung sterischer Faktoren für den Verlauf der Ringligandenverdrängungsreaktionen der Borazin-chromtricarboxyl-Komplexe zu erhalten, haben wir nun auch die zu IV isomeren Verbindungen (n -Pr) $_3$ B $_3$ N $_3$ Me $_3$ Cr(CO) $_3$ (V), Me $_3$ B $_3$ N $_3$ (n -Pr) $_3$ Cr(CO) $_3$ (VI), (i -Pr) $_3$ B $_3$ N $_3$ Me $_3$ Cr(CO) $_3$ (VII) und Me $_3$ B $_3$ N $_3$ (i -Pr) $_3$ Cr(CO) $_3$ (VIII) dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Im Rahmen dieser Arbeiten gelang es auch, eine neue und ergiebige Darstellungsmethode für die vorher nur in kleinsten Mengen zugängliche Verbindung IV zu entwickeln. Im folgenden wird über die Ergebnisse dieser Untersuchungen berichtet.

2. Darstellung der freien Liganden. – Die vorher unseres Wissens noch nicht beschriebenen n -Propylborazin-Derivate (n -Pr) $_3$ B $_3$ N $_3$ Me $_3$ (IX) und Me $_3$ B $_3$ N $_3$ (n -Pr) $_3$ (X) sowie die B - i -Propyl-Verbindung (i -Pr) $_3$ B $_3$ N $_3$ Me $_3$ (XI) wurden ausgehend von Cl $_3$ B $_3$ N $_3$ Me $_3$ [12] bzw. Cl $_3$ B $_3$ N $_3$ (n -Pr) $_3$ [13] und dem entsprechenden *Grignard*-Reagens RMgX in Analogie zu der von *Ryschkevitich et al.* [12] angegebenen Methode dargestellt. Nach Sublimation im Hochvakuum resultierten stets farblose, relativ hydrolyseempfindliche Kristalle, die durch Elementaranalyse, Massenspektrum und NMR.-Spektrum charakterisiert wurden.

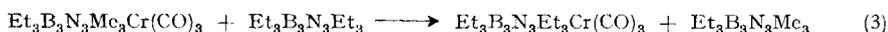
Als zunächst recht schwierig erwies sich die Synthese von Cl $_3$ B $_3$ N $_3$ (i -Pr) $_3$. Nach *Turner & Warne* [14] geht man aus von i -PrNH $_2$, BCl $_3$ und NEt $_3$ (als Protonenakzeptor) und erhitzt in Toluol unter Rückfluss; die Ausbeute beträgt nach Angaben der Autoren *ca.* 80%. *Butcher & Gerrard* [13] konnten diese Aussage nicht bestätigen; sie erhielten nach der gleichen Methode Cl $_3$ B $_3$ N $_3$ (i -Pr) $_3$ mit einer Ausbeute von 14,8%. Nach unseren eigenen Erfahrungen ist es auf keinen Fall zu empfehlen, Rückflussbedingungen zu verwenden sondern vielmehr im Temperaturbereich zwischen -15° und $+10^\circ$ zu arbeiten. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz ist auch dann deutlich geringer als im Fall der n -Propyl-Verbindung. Die weitere Umsetzung von Cl $_3$ B $_3$ N $_3$ (i -Pr) $_3$ mit MeMgI zu Me $_3$ B $_3$ N $_3$ (i -Pr) $_3$ (XII) wurde bereits von *Grace & Powell* [15] beschrieben und bereitet keine Schwierigkeiten.

3. Darstellung der Borazin-chrom-tricarboxyle. – Für die Synthese der Komplexe I und II eignet sich sehr gut die Umsetzung von *fac*-Cr(CO) $_3$ (MeCN) $_3$ mit Me $_3$ B $_3$ N $_3$ Me $_3$ bzw. Et $_3$ B $_3$ N $_3$ Me $_3$ in Dioxan bei vermindertem Druck [2] [3]. Im Fall der Borazin-Derivate IX und X führt diese Methode ebenfalls zu dem gewünschten Erfolg. Es zeigt sich allerdings bereits bei diesen Darstellungsreaktionen, dass die entsprechenden Komplexe V und VI in Dioxan-Lösung relativ labil sind und sich vor allem in Abwesenheit eines Überschusses von freiem Borazin schnell zersetzen. Aus diesem Grund gelingt die Darstellung der i -Propyl-substituierten Cr(CO) $_3$ -Verbindungen VII und VIII ausgehend von *fac*-Cr(CO) $_3$ (MeCN) $_3$ /Dioxan oder von (C $_4$ H $_8$ O $_2$) $_3$ [Cr(CO) $_3$] $_2$ auch nur in sehr geringen Ausbeuten. Wesentlich vorteilhafter ist hier die direkte Umsetzung von *fac*-Cr(CO) $_3$ (MeCN) $_3$ mit XI bzw. XII, und zwar bei einer Temperatur von *ca.* 5° oberhalb des Schmelzpunktes des Borazinderivats. Dabei wird im allgemeinen nicht im Vakuum sondern in langsam strömendem Stickstoff gearbeitet.

Die n -propyl-substituierten Komplexe V und VI sind auf diesem Weg ebenfalls zugänglich. Für die Abtrennung von überschüssigem freien Liganden aus dem bei Raumtemperatur festen Produktgemisch empfiehlt sich eine zweimalige Extraktion mit Pentan und eine nachfolgende HV.-Sublimation. Der dabei zurückbleibende

Komplex ist bei sorgfältiger Einhaltung der Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen (Temperatur, Luftausschluss) analysenrein und kann direkt für die spektroskopischen Untersuchungen verwendet werden. Alle Versuche, das resultierende Produktgemisch aus Borazin und Borazin-Cr(CO)₃ durch Umkristallisation zu trennen, haben zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt.

Die damit noch einmal zum Ausdruck gebrachte Labilität der Komplexe R₃B₃N₃R'₃Cr(CO)₃ haben wir genutzt, um das aus *fac*-Cr(CO)₃(MeCN)₃ und Et₃B₃N₃Et₃ nur in sehr geringer Menge zugängliche Et₃B₃N₃Et₃Cr(CO)₃ (IV) in wesentlich besserer Ausbeute zu erhalten. Im Sinn einer Ringligandenverdrängungsreaktion [11] gemäss Gl. 3.



gelingt bei ~95°, d.h. in geschmolzenem Hexaäthylborazin, ein quantitativer Austausch der Borazinliganden. Für die analoge Umsetzung von Aromaten-chromtricarboxylen ArCr(CO)₃ (Ar = C₆H₆, C₆H₅Me) mit Ar' (z.B. C₆H₅OMe, C₆H₅NMe₂, C₆H₅COOMe, *p*-MeC₆H₄OMe etc.) sind wesentlich höhere Reaktionstemperaturen (180–200°) erforderlich [11].

Die Trennung von dem nach Gl. 3 dargestellten Et₃B₃N₃Et₃Cr(CO)₃ (IV) und überschüssigem Et₃B₃N₃Et₃ erfolgt analog wie bei den Synthesereaktionen der *n*-Propyl- und *i*-Propyl-Verbindungen. IV ist im Gegensatz zu den isomeren Komplexen V–VIII wesentlich stabiler; es kann aus Toluol oder CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert und in fester Form auch an Luft gehandhabt werden. Auf die Ergebnisse der Strukturbestimmung von IV [8] ist oben bereits kurz hingewiesen worden.

4. IR.-Spektren. – Die Komplexe IV–VIII zeigen im ν(CO)-Bereich jeweils zwei intensive Banden (Rasse A₁ und E) im Intensitätsverhältnis ~1:2, wie es bei Vorliegen der lokalen Symmetrie C_{3v} für das Cr(CO)₃-Fragment zu erwarten ist. Die Lage der CO-Valenzschwingungen (siehe Tab. 1) ist insbesondere in Cyclohexan-Lösung nur sehr wenig von der Art der Alkylsubstituenten R und R' abhängig. Gegenüber den entsprechenden Hexaalkylbenzol-Komplexen C₆Me₆Cr(CO)₃ und C₆Et₆Cr(CO)₃ [16] differiert die Stellung der A₁-Bande nur um 2–5 cm⁻¹, diejenige der E-Bande jedoch um ~20 cm⁻¹. Die Frage, inwieweit dieser Befund unterschiedliche Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Verbindungen R₃B₃N₃R'₃ und C₆R₆ reflektiert, kann vorerst nur spekulativ beantwortet werden.

Tabelle 1. IR.-Daten der Komplexe R₃B₃N₃R'Cr(CO)₃ (in cm⁻¹, Spektren von 1500–300 cm⁻¹ in KBr)

Komplex	ν(CO) [C ₆ H ₁₂]	ν(CO) [KBr]	ν(BN)	Δν(BN)	N–CH ₃	B–CH ₃
I	1963 1867	1951 1849	1374	45	1115	879
II	1963 1867	1944 1834	1360	49	1109	
III	1962 1867	1953 1848	1386	34		881
IV	1963 1867	1950 1835	1370	48		
V	1963 1868	1943 1846	1362	50	1108	
VI	1963 1869	1954 1840	1386	39		878
VII	1959 1863	1937 1831	1365	41	1091	
VIII	1958 1860	1939 1831	a)			885

a) ν(BN)-Schwingung nicht eindeutig charakterisierbar.

Aufschlussreich erscheint die Gegenüberstellung der Lage der BN-Valenzschwingungen von freien und komplexgebundenen Hexaalkylborazinen. Wie bereits früher erwähnt [3], beobachtet man bei der Komplexbildung eine Verschiebung der $\nu(\text{BN})$ -Bande nach kürzeren Wellenzahlen, was mit einer Abnahme der BN-Bindungsordnung in Einklang steht. Eine eindeutige Korrelation zwischen $\Delta\nu(\text{BN}) = \nu(\text{BN})$ [Ligand] - $\nu(\text{BN})$ [Komplex] und der Grösse der Substituenten R und R' lässt sich nicht ersehen; möglicherweise spielen hierbei sowohl sterische als auch elektronische Effekte eine wichtige Rolle. Die Positionen der Ring-Methyl-Schwingungen (B-CH₃ und N-CH₃ "rocking mode") sind für Ligand und Komplex nur wenig verschieden und lassen ebenfalls keine zuverlässige Aussage über die Bindungsverhältnisse (z.B. Änderung der Hybridisierung von B bzw. N bei der Komplexbildung) zu.

5. ¹H-NMR.-Spektren. – Tab. 2 gibt eine Übersicht über die ¹H-NMR.-Daten der freien und komplexgebundenen Hexaalkylborazine. Daraus geht hervor, dass die Signale der N-CH₃-, N-CH₂R- und N-CHR₂-Protonen durch die Komplexbildung stets um ~0.3–0.5 ppm nach höheren Feldern verschoben werden. Ein ganz analoger Effekt wird auch bei der Komplexbildung von Alkylbenzolen beobachtet [17]. Die Lage des B-CH₃-Protonensignals der Borazine X und XII und der entsprechenden Komplexe VI und VIII unterscheidet sich nur sehr wenig, was eine vergleichbare

Tabelle 2. ¹H-NMR.-Daten von R₃B₃N₃R'₃ und R₃B₃N₃R'₃Cr(CO)₃ in C₆D₆ (chemische Verschiebung δ in ppm; TMS als interner Standard; Kopplungskonstanten ¹H-¹H in Hz)

Verbindung				
	N-CH ₃			B-C ₃ H ₇
(<i>n</i> -Pr) ₃ B ₃ N ₃ Me ₃	2,9 s			1,15 ^a)
(<i>n</i> -Pr) ₃ B ₃ N ₃ Me ₃ Cr(CO) ₃	2,6 s			1,05 ^a)
	N-CH ₂ -	-CH ₂ -	-CH ₃	B-CH ₃
Me ₃ B ₃ N ₃ (<i>n</i> -Pr) ₃	3,25 m	1,4 m	0,8 t, J = 7,1	0,55 s
Me ₃ B ₃ N ₃ (<i>n</i> -Pr) ₃ Cr(CO) ₃	2,87 m	1,2 m	0,65 t, J = 7,1	0,6 s
	N-CH ₃			B- $\overline{\text{CH}}$ -CH ₃
(<i>i</i> -Pr) ₃ B ₃ N ₃ Me ₃	2,9 s			1,8 m 1,19 d, J = 6,8
(<i>i</i> -Pr) ₃ B ₃ N ₃ Me ₃ Cr(CO) ₃	2,55 s			1,15 ^a) 1,15 ^a)
	N- $\overline{\text{CH}}$		-CH ₃	B-CH ₃
Me ₃ B ₃ N ₃ (<i>i</i> -Pr) ₃	3,95 q, J = 6,9		1,27 d, J = 6,8	0,7 s
Me ₃ B ₃ N ₃ (<i>i</i> -Pr) ₃ Cr(CO) ₃	3,41 q, J = 6,9		1,21 d, J = 6,8	0,62 s
	N-CH ₂ -		-CH ₃	B-C ₂ H ₅
Et ₃ B ₃ N ₃ Et ₃	3,3 q, J = 6,8		1,1 ^a)	1,1 ^a)
Et ₃ B ₃ N ₃ Et ₃ Cr(CO) ₃	2,95 q, J = 7,2		1,0 ^a)	1,0 ^a)

a) Signale nicht getrennt (siehe Text).

Ladungsdichte an den Boratomen in Me₃B₃N₃R'₃ und Me₃B₃N₃R'₃Cr(CO)₃ vermuten lässt. Wie in freien B-Äthylborazinen [18] [19] sind auch in den Komplexen IV, V und VII die Signale der B-C₂H₅-, B-*n*-C₃H₇- und B-*i*-C₃H₇-Protonen nicht getrennt und erscheinen als nach erster Ordnung nicht näher analysierbare Multiplette.

Ito *et al.* [18] haben aufgrund ihrer Befunde an $\text{Et}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) Elektronegativitätswerte von 1,7 bzw. 3,4–3,5 für B bzw. N in den Borazin-Derivaten berechnet.

6. Massenspektren. – In den Massenspektren der Komplexe IV–VIII besitzen die Pike der entsprechenden Molekelionen M^+ zwar nur eine geringe relative Intensität I_r (~ 2 –8), sind jedoch in allen Fällen eindeutig nachweisbar. Der Zerfall von M^+ erfolgt primär ganz analog zu demjenigen der Aromaten-chrom-tricarbonyle und wird eingeleitet – wie früher bereits bei $\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ beobachtet [2] – durch den gleichzeitigen Verlust von *zwei* CO-Gruppen. Das nach der Eliminierung der dritten CO-Gruppe entstehende Bruchstückion $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3\text{Cr}^+$ besitzt offensichtlich eine relativ grosse Stabilität, was in dem Wert von I_r (~ 20 –40) zum Ausdruck kommt. Im Massenspektrum von IV stellt das Ion $\text{Et}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Et}_3\text{Cr}^+$ sogar den intensivsten Pik überhaupt dar. Es fällt ausserdem auf, dass in den Spektren aller bisher untersuchter Hexaalkylborazin-chrom-tricarbonyle I–VIII die relative Intensität des Ions Cr^+ stets kleiner als 20% ist.



In den Massenspektren der *Aromaten*-chrom-tricarbonyle $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ beträgt der Wert I_r für Cr^+ in den meisten Fällen 100%, derjenige für ArCr^+ jedoch bedeutend weniger. In diesem Ergebnis kommt wahrscheinlich sowohl die grössere Stabilität der Bindung $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3\text{Cr}^+$ (verglichen mit Ar-Cr^+) als auch die grössere Bereitschaft des Heterocyclus, die positive Ladung zu übernehmen, zum Ausdruck. Bemerkenswert ist, dass trotz der relativ grossen Stabilität des jeweiligen Ions $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3\text{Cr}^+$ nur in sehr geringem Umfang eine Teilfragmentierung des an Chrom gebundenen Borazin-Liganden stattfindet. Bruchstückionen $[\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3\text{Cr-R}]^+$ bzw. $[\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3\text{Cr-R}']^+$ sind daher nur mit relativen Intensitäten von < 1 nachweisbar. Die Fragmentierung von $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3$ setzt erst nach Spaltung der Borazin-Metall-Bindung ein und verläuft dann im wesentlichen nach dem für freie Borazin-Derivate beschriebenen Schema [20–22].

7. Diskussion. – Die Chromtricarbonyl-Komplexe des Typs $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_6\text{R}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ besitzen zum Teil sehr ähnliche Eigenschaften. Belege hierfür sind (neben der vergleichbaren Flüchtigkeit) z.B. die Dipolmomente [2] [3] oder die IR.-Daten im $\nu(\text{CO})$ -Bereich. Charakteristische Unterschiede zwischen den beiden Verbindungsklassen zeigen sich andererseits z.B. in der kinetischen Stabilität [9] [10] oder in den UV.-Spektren (siehe Tab. 3), in denen vor allem die Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums deutlich verschieden ist. Es erscheint somit Vorsicht

Tabelle 3. UV.-Daten der Komplexe $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_6\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (in C_6H_{12} , λ_{max} in cm^{-1})

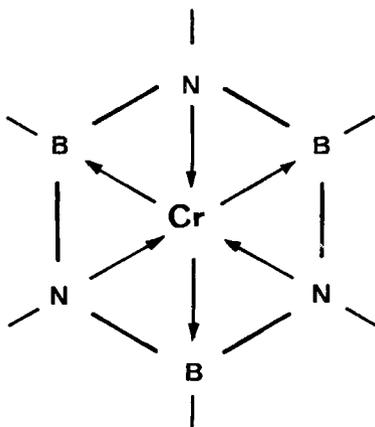
Komplex	λ_{max}	$\log \epsilon$	λ_{max}	$\log \epsilon$	λ_{max}	$\log \epsilon$
IV	45871	4,30	37453	3,83	25640	3,72
V	45662	4,27	37037	3,78	25316	3,60
VI	46296	4,27	37736	3,76	25640	3,65
VII	46083	4,05	37453	3,68	25316	3,53
VIII	46083	4,40	37037	3,88	25640	3,71
$\text{C}_6\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ [2]	49500	4,44	45670	4,42	30960	3,98

geboden, die Analogie bezüglich der Bindungsverhältnisse in Borazin- und Benzol-Metallkomplexen zu eng zu ziehen.

Auf einen wichtigen Unterschied in der Art der Bindung von $R_3B_3N_3R'_3$ einerseits und C_6R_6 andererseits an Übergangsmetalle weist auch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von $Et_3B_3N_3Et_3Cr(CO)_3$ hin [8]. Der Sechsring ist in diesem Komplex deutlich gewellt, und zwar liegt die von den drei B-Atomen gebildete Ebene um 0,07 Å weiter entfernt vom Chrom als die dazu parallele, die drei N-Atome enthaltende Ebene. Die drei CO-Gruppen befinden sich jeweils in *trans*-Stellung zu den Stickstoffatomen des Heterocyclus. Obwohl aufgrund dieses Befundes die Versuchung vielleicht nahe liegt, das Borazin als Ligand in eine enge Beziehung zu cyclischen Triaminen zu bringen, muss vor einer solchen voreiligen Schlussfolgerung doch sehr gewarnt werden. Die Röntgenstrukturanalyse von IV lehrt nämlich auch, dass a) die B-N-Bindungsabstände von $Et_3B_3N_3Et_3$ und $Et_3B_3N_3Et_3Cr(CO)_3$ (ähnlich wie in C_6Me_6 und $C_6Me_6Cr(CO)_3$ [23]) praktisch *nicht differieren*,

b) die  - und  -Fragmente *eben* und nicht pyramidal gebaut sind,

und c) die Differenz in den Cr-N- und Cr-B-Bindungslängen von $\sim 0,09$ Å recht genau dem Unterschied der kovalenten Radien von B und N entspricht und damit nichts über eine unterschiedliche Stärke der Bindung beider Atomsorten an das Metall aussagt. Die Bindungsverhältnisse zwischen $R_3B_3N_3R'_3$ und Cr sind möglicherweise schematisch am besten so zu beschreiben, dass die N-Atome in erster Linie eine Donorfunktion und die B-Atome in erster Linie eine Akzeptorfunktion ausüben, der symbiotische Bindungseffekt des Borazins also *separiert* und – verglichen mit Benzol – stärker *gerichtet* (d.h. lokalisiert) ist.



Im Gang befindliche Untersuchungen über die Photoelektronenspektren von $R_3B_3N_3R'_3Cr(CO)_3$ und $C_6R_6Cr(CO)_3$ [24] sollen zu einer weiteren Klärung dieses Problems beitragen.

Hinzuweisen bleibt schliesslich noch auf die sehr grosse Ähnlichkeit in den spektroskopischen Daten der *isomeren* Komplexe IV, V, VI, VII und VIII, und auf die deutlich unterschiedliche *kinetische Stabilität* dieser Verbindungen. Nach der Aussage orientierender Messungen reagiert z.B. IV mit $P(OEt)_3$ bei 20° in Cyclohexan

etwa um den Faktor 100 schneller als V (in beiden Fällen: Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung), was offensichtlich auf eine unterschiedliche Stabilität des Übergangszustandes – bedingt wahrscheinlich vorwiegend durch sterische Faktoren – zurückzuführen ist. Über die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen werden wir demnächst ausführlich berichten.

Herrn Doz. Dr. J. Müller, Technische Universität München, danken wir sehr herzlich für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. G. Parker und Herrn Dipl. Chem. H. Neukomm für ihre Unterstützung bei der Aufnahme der NMR.-Spektren. Frau M. Wirz sind wir für geschickte experimentelle Mitarbeit sehr zu Dank verpflichtet. Die *Monsanto Research S.A.* (Zürich) unterstützte durch ein Stipendium an M. Scotti und der *Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* im Rahmen der Projekte 2.543.71 und 2.763.72 in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, über CaH_2 oder anderen geeigneten Substanzen getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ [3] [25], $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_3$ [12], $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Et}_3$ [13] und $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3(n\text{-Pr})_3$ [13] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Für die Aufnahme der IR.-Spektren diente ein *Beckman-IR-12*-, für die der NMR.-Spektren ein *JEOL-C-60-HL*-, für die der UV.-Spektren ein *Beckman-ACTA-III*- und für die der Massenspektren ein *Atlas-CH-4*-Gerät.

a) *Darstellung von $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_3$.* In einen 2-l-Dreihalskolben, der mit einem KPG.-Rührer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehen ist, gibt man 1 l Toluol und 85,7 ml (1 mol) *i*-PrNH₂. In die Lösung wird langsam unter ständigem Rühren 81 ml (1 mol) BCl_3 im Stickstoffstrom destilliert; danach tropft man langsam 279 ml (2 mol) NEt_3 hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 30 Std. bei -15° , 24 Std. bei -10° , 15 Std. bei 0° und 24 Std. bei 10° sehr kräftig gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Durchleiten von Stickstoff wird das ausgefallene $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ abfiltriert, das Toluol abgezogen und das zurückgebliebene Öl im Hochvakuum destilliert. Ausb. 23% (vgl. [13] [14]).

b) *Darstellung von $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3$.* In einen 250-ml-Dreihalskolben, der mit einem Magnetrührer, Tropftrichter und Hg.-Überdruckventil ausgestattet ist, bringt man 10 g (0,41 mol) gut getrocknete Mg-Späne, 0,1 mol frisch sublimiertes bzw. destilliertes $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3$ und 100 ml Äther. Im Laufe von einigen Stunden lässt man unter kräftigem Rühren eine Mischung aus 0,41 mol RX (R = Et, *n*-Pr, *i*-Pr und X = Br; R = Me und X = I) und 25 ml Äther langsam zutropfen. (Für die Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{B}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_3$ mit MeMgI wird ein Molverhältnis von 1:4,5 verwendet [15]). Danach wird 15–20 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige *Grignard*-Reagens mit einer ges. NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und die Äther-Phase abgetrennt. Nach Abziehen des Äthers erfolgt die Reinigung des Hexaalkylborazins durch Sublimation im Hochvakuum.

	Ausbeute	Smp.	Analysenwerte (%)	
	%	$^\circ\text{C}$	C	H
$(n\text{-Pr})_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_3$	84	69	57,83	12,15
$\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3(n\text{-Pr})_3$	85	79	57,55	12,21
$(i\text{-Pr})_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_3$	50	70	57,16	12,01
$\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3(i\text{-Pr})_3$	28	70	57,86	12,23
		(70–71 [15])		
$\text{Et}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Et}_3$	81	85	57,80	12,10
		(88 [26])		
$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{B}_3\text{N}_3$			Ber. 57,92	12,15

c) *Darstellung der Komplexe V–VIII.* In ein 50-ml-Schlenkrohr, versehen mit Magnetrührer und Hg.-Überdruckventil, gibt man 0,5 g (1,93 mmol) *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3$ und einen 10fachen molaren Überschuss des entsprechenden Hexaalkylborazins. Das Schlenkrohr taucht in ein thermostatisiertes Heizbad, dessen Temperatur ca. 5° höher als der Schmelzpunkt des Borazins ist. Die Reaktionsmischung wird während 6 Std. im Stickstoffstrom bzw. Wasserstrahlvakuum (siehe Tab.) kräftig gerührt. Nach dem Abkühlen wird das feste Reaktionsgemisch auf eine

G4-Extraktionsfritte gegeben und mit sehr wenig Pentan extrahiert. Der Borazin-Komplex kristallisiert beim Abkühlen aus. Nach dem vorsichtigen Abpipettieren des Pentans und des darin gelösten freien Liganden wird der Bodenkörper mehrmals mit gekühltem Pentan bei -20° gespült. Er wird anschliessend sorgfältig getrocknet und das noch vorhandene freie Borazin im Hochvakuum bei genau kontrollierter Temperatur (siehe Tab.) absublimiert.

Komplex	Reak. temp. °C	Reak. bedingg.	Subl. temp. von $R_3B_3N_3R'_3$	Ausb. %	Zers. Pkt. °C	Analysenwerte (%)				
						C	H	B	Cr	N
V	75	N ₂	40	15	125	46,64	7,73	8,28	13,61	10,76
VI	85	Vak.	45	18	128	46,54	7,68	8,13	13,76	10,69
VII	75	N ₂	35	14	147	46,58	7,85	8,19	13,43	10,81
VIII	75	N ₂	35	14	178	46,52	7,68	8,24	13,47	10,74
C ₁₆ H ₃₀ B ₃ CrN ₃ O ₃						Ber. 46,81	7,86	8,43	13,51	10,89

Die Komplexe V und VI können auch nach der bereits früher von uns beschriebenen Methode [3] unter Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel dargestellt werden. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie oben beschrieben. Ausbeute 38% (V) bzw. 20% (VI).

Darstellung von IV. In einem 50-ml-Schlenkrohr – wie unter c) beschrieben – werden 0,5 g (1,46 mmol) $Et_3B_3N_3Me_3Cr(CO)_3$ [3] mit einem 10fachen molaren Überschuss an $Et_3B_3N_3Et_3$ versetzt und 2 Std. in einem auf 95° thermostatisierten Heizbad gerührt. Nach dem Abkühlen erfolgt die Trennung von IV, $Et_3B_3N_3Me_3$ und überschüssigem $Et_3B_3N_3Et_3$ analog wie unter c) angegeben. Ausb. 70%. Zers. Pkt. 117° .

$Et_3B_3N_3Et_3Cr(CO)_3$	Ber. C 46,81	H 7,86	B 8,43	Cr 13,51	N 10,89%
Gef. „	46,63	„ 7,92	„ 8,24	„ 13,64	„ 10,89%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Deckelmann & H. Werner, *Helv.* 54, 2189 (1971).
- [2] R. Prinz & H. Werner, *Angew. Chem.* 79, 63 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 91 (1967).
- [3] H. Werner, R. Prinz & E. Deckelmann, *Chem. Ber.* 102, 95 (1969).
- [4] H. Werner, K. Deckelmann & U. Schönenberger, *Helv.* 53, 2002 (1970).
- [5] H. Werner & E. Deckelmann, *Angew. Chem.* 80, 564 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 544 (1968).
- [6] K. Deckelmann & H. Werner, *Helv.* 53, 139 (1970).
- [7] E. Deckelmann & H. Werner, unveröffentlichte Untersuchungen 1968/69; siehe auch [8].
- [8] G. Huttner & B. Krieg, *Chem. Ber.* 105, 3437 (1972).
- [9] E. Deckelmann & H. Werner, *Helv.* 52, 892 (1969).
- [10] H. Werner, E. Deckelmann & K. Deckelmann, *Vortragsberichte zum Symposium «Koordinationschemie der Übergangselemente»*, Jena 1969, Sektion C, S. 202.
- [11] H. Werner, *Fortschritte der chemischen Forschung* 28, 141 (1972).
- [12] G. E. Ryschkewitsch, J. J. Harris & H. H. Sisler, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4515 (1958).
- [13] I. M. Butcher & W. Gerrard, *J. Inorg. Nucl. Chemistry* 27, 823 (1965).
- [14] H. S. Turner & R. S. Warne, *J. chem. Soc.* 1965, 6421.
- [15] A. Grace & P. Powell, *J. chem. Soc. (A)*, 1966, 673.
- [16] R. D. Fischer, *Chem. Ber.* 93, 165 (1960).
- [17] C. G. Kreiter, *Dissertation Universität München*, 1964.
- [18] K. Ito, H. Watanabe & M. Kubo, *J. chem. Physics* 34, 1043 (1961).
- [19] H. Nöth & H. Vahrenkamp, *J. organometal. Chemistry* 12, 23 (1968).
- [20] F. Kummer, *Dissertation TH Aachen*, 1969.
- [21] K. Deckelmann, *Dissertation Universität Zürich*, 1971.
- [22] L. A. Melcher, J. L. Adcock, G. A. Anderson & J. J. Lagowski, *Inorg. Chemistry* 12, 601 (1973).
- [23] M. F. Bailey & L. F. Dahl, *Inorg. Chemistry* 4, 1298 (1965).
- [24] H. Bock et al., unveröffentlichte Untersuchungen.
- [25] D. P. Tate, W. R. Knipple & J. M. Augl, *Inorg. Chemistry* 1, 433 (1962).
- [26] D. T. Haworth & L. F. Hohnstedt, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 89 (1960).