

Journal of Organometallic Chemistry, 125 (1977) 155–160
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS

LXXX *. PENTACARBONYLCHROMKOMPLEXE VON DIORGANYLMETHYLTHIOBORANEN UND VON 2-DIÄTHYLBORYL-5- METHYLTHIOPHEN

H. NÖTH * und U. SCHUCHARDT

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2
 (B.R.D.) und Universidade Estadual de Campinas (Brasil)*

(Eingegangen den 22. Juli 1976)

Summary

Substitution of THF by diorganylmethylthioboranes in $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ yields the rather unstable complexes $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{CH}_3\text{SBR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$). In contrast to the σ -thiophene complex $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{SC}_4\text{H}_4$ the pentacarbonylchromium complex of the σ -S-bonded 2-diethylboryl-5-methylthiophene is quite stable due to interaction of the boryl group with CO ligands.

Zusammenfassung

Die Substitution von THF in $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ durch Diorganylmethylthio-
 borane liefert die nur wenig stabilen Komplexe $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{CH}_3\text{SBR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3,$
 C_6H_5). Im Gegensatz zu dem σ -Thiophenkomplex $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{SC}_4\text{H}_4$ ist der Penta-
 carbonylchrom-Komplex des σ -S-gebundenen Liganden 2-Diäthylboryl-5-methyl-
 thiophen als Folge einer Wechselwirkung seiner Borylgruppe mit den CO-Ligan-
 den ziemlich stabil.

Die Stabilität von Pentacarbonylkomplexen des Chroms $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{L}$ mit
 schwefelhaltigen Liganden L [2] nimmt mit steigender Donorfähigkeit des
 Schwefels zu. Wegen Sekundärreaktionen sind sie meist jedoch nur wenig stabil
 [2,3]. Beispielsweise zerfällt das nur in Lösung stabile Pentacarbonyl-thiophen-
 chrom(0) [4] in Chrom, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Thiophen. Ungleich stabiler ist hingegen
 das aus Thiophen und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unter CO-Abspaltung darstellbare Tricarbonyl-
 h_5 -thiophen-chrom(0) [5].

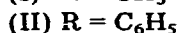
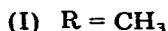
In Verbindungen mit B-S-Bindungen ist der Schwefel wegen seiner π -Rück-

* LXXIX. Mitt.: siehe Ref. 1.

bindung zum Bor [6] zwar weniger basisch als etwa in Dialkylsulfiden, jedoch könnte durch eine Wechselwirkung von Borylgruppen mit dem Metallcarbonylrest eine zusätzliche Stabilisierung erfolgen. Dementsprechend gelang uns vor einiger Zeit die Isolierung von $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{CH}_3\text{S})_3\text{B}$ [7]. Wir haben daher erneut verschiedene Thioborane sowie ein in 2-Stellung borylsubstituiertes Thiophen als Liganden untersucht.

Pentacarbonyl-methylthiodiorganylboran-chrom(0)

$\text{CH}_3\text{SB}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{SB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ reagieren rasch mit $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ [8] unter Ligandenverdrängung nach (Gl. 1) zu den gelben Komplexen $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CH}_3\text{SBR}_2)$. Anstelle des THF-Komplexes kann man auch $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{NCCH}_3)$ in Dioxan [9] einsetzen.



I, ein hellgelbes Öl, das in aprotischen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist, zersetzt sich bei Raumtemperatur in wenigen Stunden zu braunen Produkten. Bei -20°C hält sich I etwa 20 Stunden; II ist etwas stabiler. Das gelbe, zähfeste Produkt ist in Dioxan, THF und Benzol sehr gut, in Petroläther mässig gut löslich und schmilzt bei $40-50^\circ\text{C}$ unter Braunfärbung und Zersetzung. Eines der Zersetzungsprodukte ist $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Zahl und Lage der CO-Valenzschwingungen von I und II sind identisch: $A_1^{(2)}$ 2070s, B_1 1980mst, E 1940sst, $A_1^{(1)}$ 1910st; im Vergleich mit $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ ($A_1^{(2)}$ 2070, $A_1^{(1)}$ 1938 cm^{-1}) erfolgt also keine signifikante Änderung im Bereich der CO-Valenzschwingungen. Für den $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Molekülteil mit lokaler C_{4v} -Symmetrie erwartet man 3 CO-Valenzschwingungen [10]. Somit erniedrigt der Methylthioboran-Ligand diese Symmetrie ebenso wie andere Liganden [11–14] beträchtlich, so dass 4 Valenzschwingungen IR-aktiv werden. Eine Zuordnung der $\nu(\text{BS})$ -Schwingung in I, die im freien Liganden bei 575 cm^{-1} liegt [15], lässt sich wegen der Überlagerung zahlreicher Banden im Bereich von $500-600 \text{ cm}^{-1}$ nicht mit Sicherheit treffen. In II liegt die $\nu(\text{BS})$ -Schwingung bei $925/893 \text{ cm}^{-1}$ ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$) und liegt damit im Vergleich zum freien Liganden um jeweils 6 cm^{-1} langwelliger.

Die ^1H - und ^{11}B -Kernresonanzdaten von I und II sowie die der freien Liganden enthält Tabelle 1.

Aus den Daten geht hervor, dass die B-Atome in I und II besser abgeschrimmt sind als in den freien Boranen*. Dies kann drei Ursachen haben: (1) eine Donor–Akzeptor-Wechselwirkung der Borylgruppe mit den CO-Gruppen; (2) eine verstärkte B–S-Rückbindung; (3) ein Anisotropieeffekt der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe. Der erste Fall trifft wohl nicht zu, da die $A_1^{(2)}$ -Schwingungen bzw. die E-Schwingungen

* Ehl und Vahrenkamp [3] fanden für I keine Koordinationsverschiebung im ^{11}B -NMR-Signal, obwohl die Verbindung in ihren Eigenschaften sonst mit dem uns erhaltenen übereinstimmt. Dies zeigen auch die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen bei 2069, 1984, 1944, 1934 und 1924 cm^{-1} [3]. Eine Auflösung der E-Bande gelang uns nicht.

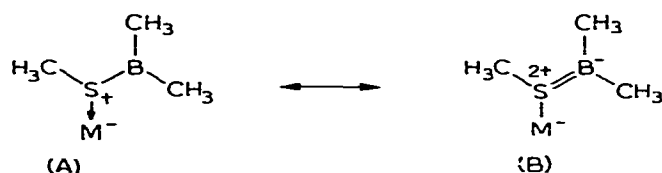
TABELLE 1

VERGLEICH DER KERNRESONANZDATEN VON CH_3SBR_2 UND $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{CH}_3\text{SBR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$). $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 = 0$ ppm, i. TMS = 0 ppm.

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	Zuord- nung	$\Delta(^1\text{H})$ (ppm)
$\text{CH}_3\text{SB}(\text{CH}_3)_2$	-74.0 ^a	-0.68 ^a -2.12 -0.72 ^c	B-CH ₃ S-CH ₃ B-CH ₃	
$(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{CH}_3\text{SB}(\text{CH}_3)_2$ (I) ^d	-52.5 ^b -53.3 ^c	-1.87 -0.32 ^a -1.89 -0.38 ^c	S-CH ₃ B-CH ₃ S-CH ₃ B-CH ₃	+1.26 +0.27 +0.34
$\text{CH}_3\text{SB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-67 ^c (br)	-2.20 ^c -7.4 (br)	S-CH ₃ B-C ₆ H ₅	+0.37
$(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{CH}_3\text{SB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (II)	-45 ^c (sehr br)	-1.80 ^c -7.4 (br)	S-CH ₃ B-C ₆ H ₅	+0.40

^a In CH_2Cl_2 . ^b In THF. ^c In Benzol. ^d Dieser Komplex wurde schon beschrieben [3], allerdings wurde für ihn keine Verschiebung des ^{11}B -Signals gefunden.

nicht hinreichend langwellig verschoben werden. Für den 2. Fall sollte man, wenn



der kanonischen Form B ein entsprechendes Gewicht zukommt, eine bessere Abschirmung der CH_3 -B-Protonen jedoch eine geminderte der CH_3 -S-Protonen erwarten, desgleichen eine Verschiebung von $\nu(\text{BS})$ zu größeren Wellenzahlen. Tatsächlich wandern aber alle Protonensignale hochfeld, und $\nu(\text{BS})$ liegt in II etwas längerwellig. Somit dürfte die Anisotropie des Metallocarbonylrestes eine wichtige Rolle spielen, die eventuell auch auf eine direkte Wechselwirkung von d -Elektronenpaaren mit dem B-Atom zurückzuführen ist.

Pentacarbonyl-(2-diäthylboryl-5-methylthiophen)chrom(0)

Das Borylthiophen reagiert nur relativ langsam mit $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ unter Rotfärbung der Lösung zu III.

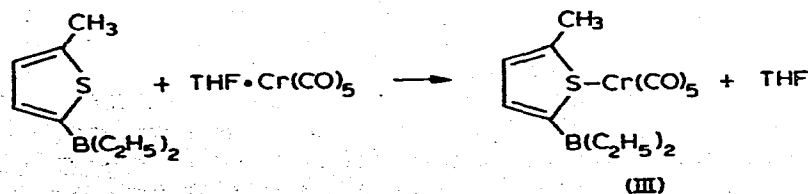
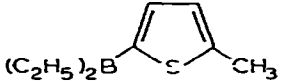
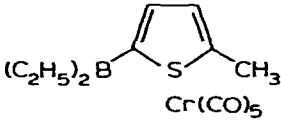



TABELLE 2

KERNRESONANZDATEN VON 2-DIÄTHYLBORYL-5-METHYLTHIOPHEN UND SEINES PENTACARBONYLCHROM-KOMPLEXES IN CH_2Cl_2

	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)			
		$\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	CH_3	$\text{CH}(4)$	$\text{CH}(3)$
	-69.4	-0.83 bis -1.78 (M)	-2.35	-6.69	-7.47
	-54.4	-0.7 bis -1.7 (M)	-2.56	-6.96	-7.74
	+15	+0.2	-0.21	-0.27	-0.27

III fällt aus Dioxan/Pentan als intensiv roter Festkörper an, der sich bei 90°C unter Schmelzen zersetzt. Bei Raumtemperatur bleibt III unter N_2 mehrere Wochen lang stabil, reagiert aber mit wenig Sauerstoff augenblicklich unter Braunfärbung. In CH_2Cl_2 , Benzol, THF und Petroläther löst sich III gut bis sehr gut.

Die ^{11}B -Kernresonanzdaten der Tabelle 2 belegen wie bei I und II wieder eine Hochfeldverschiebung. Die ^1H -NMR-Signale sind im Vergleich zum freien Liganden deutlich breiter. Während aber die ^1H -NMR-Signale der CH_3 -Gruppe und der Ring-H-atome durch die Koordination über den Schwefel eine deutliche Tiefeldverschiebung entsprechend einem Entzug von Elektronendichte erfahren, wandert das 'Signalgebirge' der Äthylprotonen wie das ^{11}B -NMR-Signal hochfeld. Dies spricht u.E. für eine deutliche Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Borylgruppe, mutmasslich mit einer CO-Gruppe. Falls diese Folgerung richtig ist, müssten CO-Valenzschwingungen langwellig verschoben sein.

Das IR-Spektrum von III zeigt in $\nu(\text{CO})$ -Bereich vier Absorptionen ($A_1^{(2)}$ 2080s; B_1 1970st; $A_1^{(1)}$ 1940st; 1890 cm^{-1} sst (breit)). Im Vergleich mit I und II liegt die B_1 - und E -Schwingung langwelliger, hingegen liegen die $A_1^{(2)}$ - und die $A_1^{(1)}$ -Schwingungen kurzweiliger. Dies belegt, dass die σ/π -Donor-Akzeptorwirkung des Thiophen-Liganden weniger Elektronendichte auf das Metall überträgt als der Schwefel in den Methylthioboranen. Die beträchtlich langwellig verschobene CO-Bande bei 1890 cm^{-1} , bestätigt die gemäss Fig. 1 angenommene Wechselwirkung zwischen Boryl- und CO-Funktion.

Betrachtungen an Kalottenmodellen zeigen, dass das Boratom der Diäthylborylgruppe in III mit einer der CO-Gruppen der Pentacarbonylchromgruppe in sehr engen Kontakt kommt, wie dies die Fig. 1 darstellt. Wir nehmen an, dass diese Säure-Base-Wechselwirkung der R_2B -Gruppe mit einer CO-Gruppe im

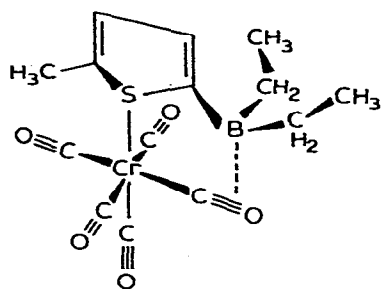


Fig. 1. Vorgeschlagene Struktur von III.

Gegensatz zum instabilen Pentacarbonyl- σ -thiophen-chrom(0) entscheidend zur Stabilität des Komplexes III beiträgt.

Beschreibung der Versuche

$\text{CH}_3\text{SB}(\text{CH}_3)_2$ wurde aus $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ und $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$ im Molverhältnis 1 : 0.6 im Bombenrohr bei 90°C in 95%-Ausbeute dargestellt [16]. $\text{CH}_3\text{SB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ erhielten wir aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ und $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$ nach der Methode von Goubeau und Wittmeyer [17] in 85% Ausbeute. $\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_7\text{SB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsteht bei der Umsetzung von 5-Methyl-2-thienyllithium mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ in 28% Ausbeute [18]. $\text{THF} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ erhielten wir nach Strohmeier [8] durch Bestrahlen von 0.025 bis 0.03 mol $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 50 ml über Kalium getrocknetem und mit Stickstoff gesättigtem Tetrahydrofuran. Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem und mit $\text{KOH}/\text{P}_2\text{O}_5$ getrocknetem Stickstoff durchgeführt.

Pentacarbonyl-methylthiodimethylboran-chrom(0) (I)

Zu einer frisch dargestellten Lösung von 3 mmol $\text{THF} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ in 50 ml THF werden unter kräftigem Rühren 264 mg (3 mmol) $\text{CH}_3\text{SB}(\text{CH}_3)_2$ gegeben. Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur relativ rasch, die Lösung verliert den Orangeton des THF-Komplexes und ist nach 15 min rein gelb geworden. Die Lösung wird nun in Ölpumpenvakuum auf 20 ml eingengt und über Nacht in die Tiefkühltruhe gestellt. Von geringen sich ausscheidenden Zersetzungsprodukten wird mit einer Umkehrfritte D3 abgetrennt. Das Lösungsmittel wird in Ölpumpenvakuum abgezogen, und vom zurückbleibenden Produkt eine halbe Stunde noch vorhandenes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ verflüchtigt. Die Ausbeute an hellgelben, thermolabilen Öl beträgt 0.68 g (81%). $\text{C}_8\text{H}_9\text{BCrO}_5\text{S}$ Gef.: C, 34.02; H, 2.89; B, 4.20; Cr 18.2. ber.: C, 34.28; H, 3.21; B, 3.93; Cr, 18.57%.

Pentacarbonyl-methylthiodiphenylboran-chrom(0) (II)

Völlig analog zu I werden 2.5 mmol $\text{THF} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ in 50 ml THF mit 530 mg (2.5 mmol) $\text{CH}_3\text{SB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ umgesetzt und aufgearbeitet. Die Ausbeute an gelber, zähfester, bei $40\text{--}50^\circ\text{C}$ schmelzender Substanz betrug 920 mg (91%). Gef.: C, 50.91; H, 3.83; B, 2.90; Cr, 12.4. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BCrO}_5\text{S}$ ber.: C, 53.44; H, 3.74; B, 2.72; Cr, 12.87%.

Pentacarbonyl-diäthyl(5-methyl-2-thienyl)boran-chrom(0) (III)

Zu einer frisch dargestellten Lösung von 3 mmol THF · Cr(CO)₅ in 50 ml THF werden unter kräftigem Rühren 3 mmol CH₃C₄H₂SB(C₂H₅)₂ gegeben. Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur langsam, der intensiv rote Thiophenkomplex III hat sich erst nach 48 h vollständig gebildet. Er wird nun wie für I beschrieben aufgearbeitet und kann zur Reinigung aus Dioxan/Pentan umgefällt werden. Es werden 0.73 g (68%) eines roten, nichtkristallinen Feststoffs vom Schmp. 90°C (Zers.) isoliert. Gef.: C, 44.32; H, 4.34; B, 3.20; Cr, 14.2. C₁₄H₁₅BCrO₅S ber.: C, 46.92; H, 4.19; B, 3.07; Cr, 14.53%.

Literatur

- 1 W. Storch und H. Nöth, Chem. Ber., im Druck.
- 2 T.A. Manuel, Ad. Organometal. Chem., 3 (1965) 181.
- 3 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 103 (1970) 3563.
- 4 J.W. Stolz, H. Haas und R.K. Sheline, J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 716.
- 5 E.O. Fischer und K. Öfele, Chem. Ber., 91 (1958) 2395.
- 6 J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 28 (1973) 416.
- 7 H. Nöth und U. Schuchardt, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 435.
- 8 W. Strohmeier und F.J. Müller, Chem. Ber., 102 (1969) 3608.
- 9 W. Strohmeier und K. Gerlach, Z. Naturforsch. B, 15 (1966) 622.
- 10 L.E. Orgel, Inorg. Chem., 1 (1962) 25.
- 11 C.S. Kraihanzel und F.A. Cotton, Inorg. Chem., 2 (1963) 533.
- 12 S.O. Grim, D.A. Wheatland und W. McFarlane, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 5573.
- 13 H. Schumann, O. Stelzer und W. Gick, Angew. Chem., 81 (1969) 258; Angew. Chem. Int. Ed., 8 (1969) 271.
- 14 B.W. Cook, R. Jackson, R.G.J. Miller und O.J. Tompson, J. Chem. Soc., A, (1969) 25.
- 15 H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem., 28 (1971) 181.
- 16 H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem., 28 (1971) 167.
- 17 J. Goubeau und H.W. Wittmeyer, Z. Anorg. Allg. Chem., 270 (1952) 16.
- 18 B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber., 109 (1976) 1075.