

*Journal of Organometallic Chemistry*, 81 (1974) C17—C19  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

Preliminary communication

## BORAZIN—METALLKOMPLEXE

### VI\*. ÜBER LIGANDENAUSTAUSCHREAKTIONEN AN BORAZIN—METALLKOMPLEXEN: SYNTHESE VON *B*-TRIMETHYLBORAZIN—TRICARBONYLCHROM

M. SCOTTI und H. WERNER

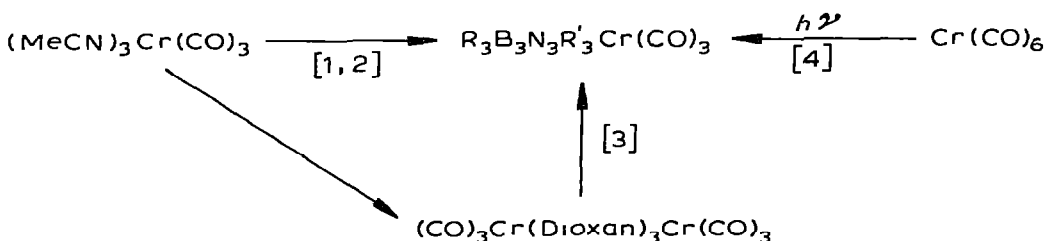
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 19. September 1974)

#### Summary

$\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  has been obtained by ring-ligand exchange starting from  $\text{Et}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  and  $\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$ . The new compound has been characterised by means of their IR, NMR, UV and mass spectroscopic data.

Hexaalkylborazintricarbonylchrom-Komplexe  $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  sind nach den in Schema 1 angegebenen Synthesemethoden zugänglich.



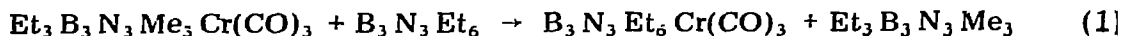
$\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{i-Pr}; \text{R} = \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{i-Pr}, \text{R}' = \text{Me}$

Schema 1

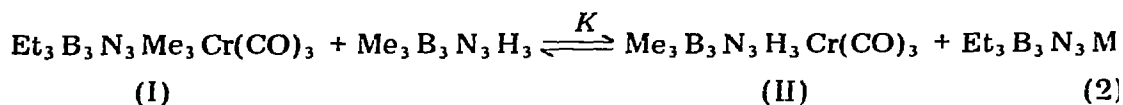
Alle Versuche, analoge " $\text{Cr}(\text{CO})_3$ "-Verbindungen mit Trialkylborazinen oder *B*-Trichlor-*N*-trialkylborazinen (d.h. Borazinderivaten, die nach MO-Berechnungen [5] ebenso wie  $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6$  über eine beträchtliche Delokalisierungsenergie verfügen sollten) nach einer der in Schema 1 angeführten Methoden zu erhalten, schlugen bisher fehl [6].

\* Für V. Mitteilung siehe Ref. 1.

Der sowohl kinetisch als auch thermodynamisch recht stabile Hexa-  
 athylborazin-Komplex  $B_3 N_3 Et_6 Cr(CO)_3^*$  ist, wie wir erst kurzlich gezeigt  
 hatten [1], am vorteilhaftesten auf dem Weg einer Ringligandenverdrängungs-  
 reaktion gemäss Gl. 1 erhaltlich.



Auf entsprechende Weise ist es uns jetzt auch erstmals gelungen, ein Trialkyl-  
 borazin an ein  $Cr(CO)_3$ -Fragment zu binden.



Das der Bildungsreaktion zugrunde liegende Gleichgewicht kann durch  
 Verwendung eines Überschusses an  $Me_3 B_3 N_3 H_3$  weitgehend auf die rechte  
 Seite verschoben werden.

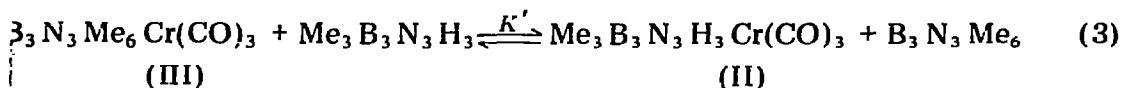
II ist im Gegensatz zu I oder  $B_3 N_3 Me_6 Cr(CO)_3$  (III) nur wenig flüchtig;  
 beim Erhitzen im Hochvakuum auf 80-90° tritt vorwiegend Zersetzung ein. Auc  
 in ihrer Löslichkeit unterscheiden sich II und III deutlich. Der Trialkylborazin-  
 Komplex ist in Pentan nicht, in Cyclohexan nur sehr wenig und in Benzol oder  
 Toluol massig gut löslich. Beim Erhitzen oder längerem Stehen der Lösungen  
 von II in Aromaten findet ein Ringligandenaustausch statt. Die Einwirkung  
 chlorierter Kohlenwasserstoffe, wie z.B.  $CHCl_3$  oder  $CH_2 Cl_2$ , auf II hat rasche  
 Zersetzung zur Folge.

Die spektroskopischen Daten von II und III sind zum Teil recht ähnlich.  
 Das IR-Spektrum von II zeigt im  $\nu(CO)$ -Bereich 2 Banden, und zwar bei 1947  
 und  $1820\text{ cm}^{-1}$  (in KBr) bzw. bei 1964 und  $1870\text{ cm}^{-1}$  (in  $C_6 H_{12}$ ) (vgl. III:  
 1963 und  $1867\text{ cm}^{-1}$  (in  $C_6 H_{12}$ )). Die BN-Valenzschwingung liegt bei  $1447\text{ cm}^{-1}$   
 und ist erwartungsgemäss gegenüber freiem  $Me_3 B_3 N_3 H_3$  ( $1472\text{ cm}^{-1}$ ) nach  
 kürzeren Wellenzahlen verschoben. Das UV-Spektrum von II zeigt ein charak-  
 teristisches Absorptionsmaximum bei 388 nm ( $\log \epsilon = 3.4$ ); der Unterschied  
 zu den Daten des Hexamethylborazin-Komplexes III [ $\lambda_{max} = 392\text{ nm}$ ;  $\log \epsilon =$   
 3.6] ist auch hier nur sehr gering.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von II beobachtet man das Signal der  $B-CH_3$ -  
 Protonen bei  $\delta\ 0.05\text{ ppm}$  (in  $C_6 D_6$ ) und damit bei etwas höheren Feldern als  
 in freiem  $Me_3 B_3 N_3 H_3$  ( $\delta\ 0.25\text{ ppm}$ ). Im Gegensatz hierzu wird bei der Kom-  
 plexbildung von  $R_3 B_3 N_3 Me_3$  ( $R = Me, Et, n-Pr, i-Pr$ ) nur das Signal der  $N-CH_3$   
 Protonen nach höheren Feldern verschoben; die Lage der  $B-C_n H_{2n+1}$ -Protonen  
 bleibt nahezu konstant. Das Massenspektrum von II zeigt das Molekellion, die  
 daraus durch CO-Abspaltung entstehenden Bruchstücke  $Me_3 B_3 N_3 H_3 CrCO^+$   
 und  $Me_3 B_3 N_3 H_3 Cr^+$  sowie die Ionen  $Cr(CO)_n^+$  ( $n = 1-6$ ). Der letztere Befund  
 lässt darauf schliessen, dass bereits im Einlasssystem des Massenspektrometers  
 eine teilweise Zersetzung des offensichtlich recht labilen Trialkylborazin-  
 Komplexes stattgefunden hat.

II entsteht auch bei der Umsetzung von III und  $Me_3 B_3 N_3 H_3$ ; die Gleich-  
 gewichtskonstante  $K'$  (Gl. 3) ist, wie orientierende Messungen gezeigt haben,  
 allerdings wesentlich kleiner als  $K$  (siehe Gl. 2).

\* Kristallstrukturanalyse von  $B_3 N_3 Et_6 Cr(CO)_3$  siehe Ref. 7.



Im Gang befindliche Untersuchungen über Ligandenaustauschreaktionen der Komplexe  $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  weisen darauf hin, dass II gegenüber Lewis-Basen eine grossere Reaktivität als III besitzt, was möglicherweise auf eine stärkere Polarität der Bindung Ring-Metall in dem Trialkylborazin-Komplex zurückgeführt werden kann.

*Vorschrift für II.* In einem 50-ml-Schlenkrohr, versehen mit Magnetrührer und Hg-Überdruckventil, werden 0.8 g (2.33 mMol) von I mit einem 10-fachen molaren Überschuss an  $\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$  versetzt und 12 Std. in einem auf  $55^\circ$  thermostatisierten Heizbad gerührt. Nach dem Abkühlen wird das feste Reaktionsgemisch in kaltem Toluol gelöst und die Lösung filtriert. Überschüssiges  $\text{Me}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$  und Lösungsmittel werden bei  $-10^\circ$  im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird danach auf eine G3-Fritte übergeführt und solange mit Cyclohexan gewaschen, bis im Filtrat kein  $\text{Et}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  mehr nachweisbar ist. Der auf der Fritte verbleibende Feststoff wird aus Toluol/Pentan umkristallisiert. Ausbeute 32%. Zers.Pkt.  $112^\circ$ . (Gef.: C, 28.36; H, 4.79; B, 12.17; Cr, 19.82; N, 15.52.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{B}_3\text{CrN}_3\text{O}_3$  ber.: C, 27.87; H, 4.68; B, 12.54; Cr, 20.11; N, 16.24%).

## Dank

Herrn Doz.Dr. J. Müller, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, danken wir sehr herzlich für die Aufnahme des Massenspektrums. Dem Schweizerischen Nationalfonds sind wir für grosszügige finanzielle Hilfe zu Dank verbunden.

## Literatur

- M. Scotti und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 1234  
 R. Prinz und H. Werner, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 63; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 91;  
 H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 95  
 H. Werner und E. Deckelmann, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 564; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 544  
 K. Deckelmann und H. Werner, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 139  
 D.A. Brown und C.G. McCormack, *Chem. Commun.*, (1967) 383  
 E. Deckelmann, Diplomarbeit Technische Hochschule München, 1968; K. Deckelmann, Dissertation Univ. Zürich, 1971  
 G. Huttner und B. Krieg, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3437