

Preliminary communication

BORAZIN—METALLKOMPLEXE

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

M. SCOTTI und H. WERNER

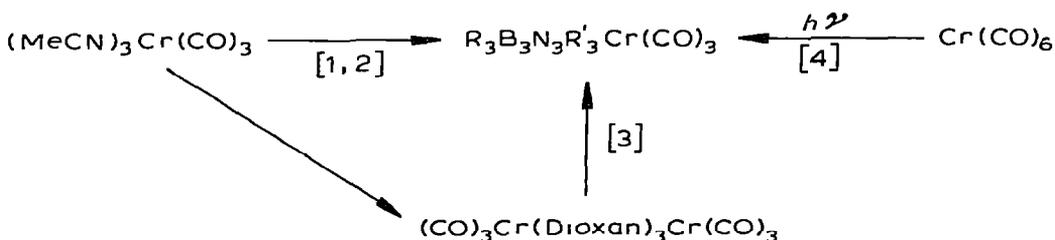
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

(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.



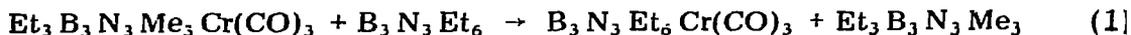
$\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{i-Pr}; \text{R} = \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{i-Pr}, \text{R}' = \text{Me}$

Schema 1

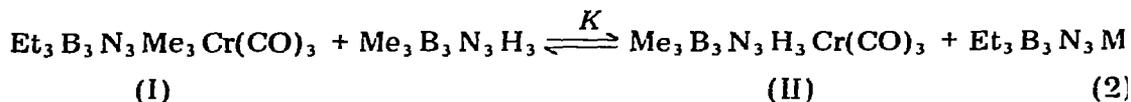
Alle Versuche, analoge " $\text{Cr}(\text{CO})_3$ "-Verbindungen mit Trialkylborazinen oder *B*-Trichlor-*N*-trialkylborazinen (d.h. Borazinderivaten, die nach MO-Berechnungen [5] ebenso wie $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6$ über eine beträchtliche Delokalisierungsenergie verfügen sollten) nach einer 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 Hexaethylborazin-Komplex $B_3N_3Et_6Cr(CO)_3^*$ ist, wie wir erst kurzlich gezeigt hatten [1], am vorteilhaftesten auf dem Weg einer Ringligandenverdrängungsreaktion gemäss Gl. 1 erhaltlich.



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



Das der Bildungsreaktion zugrunde liegende Gleichgewicht kann durch Verwendung eines Überschusses an $Me_3B_3N_3H_3$ weitgehend auf die rechte Seite verschoben werden.

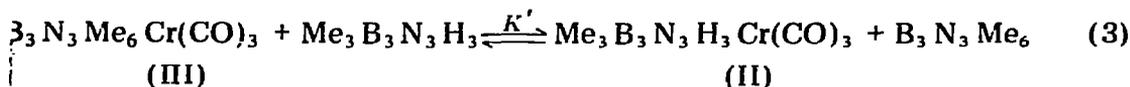
II ist im Gegensatz zu I oder $B_3N_3Me_6Cr(CO)_3$ (III) nur wenig flüchtig; beim Erhitzen im Hochvakuum auf 80-90° tritt vorwiegend Zersetzung ein. Auch in ihrer Löslichkeit unterscheiden sich II und III deutlich. Der Trialkylborazin-Komplex ist in Pentan nicht, in Cyclohexan nur sehr wenig und in Benzol 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_2Cl_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 cm^{-1} (in KBr) bzw. bei 1964 und 1870 cm^{-1} (in C_6H_{12}) (vgl. III: 1963 und 1867 cm^{-1} (in C_6H_{12})). Die BN-Valenzschwingung liegt bei 1447 cm^{-1} und ist erwartungsgemäss gegenüber freiem $Me_3B_3N_3H_3$ (1472 cm^{-1}) nach kürzeren Wellenzahlen verschoben. Das UV-Spektrum von II zeigt ein charakteristisches 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_6D_6) und damit bei etwas höheren Feldern als in freiem $Me_3B_3N_3H_3$ ($\delta\ 0.25\text{ ppm}$). Im Gegensatz hierzu wird bei der Komplexbildung von $R_3B_3N_3Me_3$ ($R = Me, Et, n-Pr, i-Pr$) nur das Signal der $N-CH_3$ -Protonen nach höheren Feldern verschoben; die Lage der $B-C_nH_{2n+1}$ -Protonen bleibt nahezu konstant. Das Massenspektrum von II zeigt das Molekion, die daraus durch CO-Abspaltung entstehenden Bruchstücke $Me_3B_3N_3H_3CrCO^+$ und $Me_3B_3N_3H_3Cr^+$ 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 $Me_3B_3N_3H_3$; die Gleichgewichtskonstante K' (Gl. 3) ist, wie orientierende Messungen gezeigt haben, allerdings wesentlich kleiner als K (siehe Gl. 2).

* Kristallstrukturanalyse von $B_3N_3Et_6Cr(CO)_3$ 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° 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° 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° . (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