

METALL-BOR-VERBINDUNGEN IV*. KOORDINATIONSVERBINDUNGEN MIT MOLYBDÄN-BOR- UND WOLFRAM-BOR-BINDUNG

GÜNTER SCHMID UND HEINRICH NÖTH

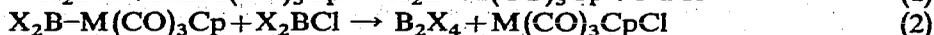
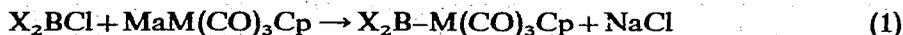
Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 14. April, 1966)

Shriver *et al.*^{2,3}, Parshall⁴ sowie Nöth und Schmid⁵ zeigten, daß sich Borane BX_3 ($X=H, F, Cl, R$) an das basische Zentrum von organometallischen Verbindungen wie $Cp_2WH_2^{**}$, Cp_2ReH oder Anionen wie $[Mn(CO)_5]^-$, $[Mn(CO)_4PPh_3]^-$ oder $[Re(CO)_5]^-$ unter Aufbau koordinativer Metall-Bor-Bindungen mit vierbindigem Boratom anlagern. Seit kurzem sind auch Verbindungen bekannt, die ein drei-bindiges Boratom an das Metallatom einer Koordinationsverbindung gebunden enthalten. Derartige Verbindungen kann man als Boranderivate X_2BY auffassen; dabei kann Y z.B. sein $Mn(CO)_5^{6,7}$, $Mn(CO)_4PPh_3^{1,7}$, $Fe(CO)_2Cp^7$, $[Co(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]^8$ oder $PtCl(PEt_3)_2^8$. Sie werfen interessante Bindungsfragen auf. ¹¹B-Kernresonanzuntersuchungen¹ sowie IR-spektroskopische Studien^{1,5} legen die Beteiligung von $dp-\pi$ -Bindungen im Metall-Bor-Bindungssystem nahe. Es ist naheliegend, auch bei der Einführung einer Gruppe X_2B an das Metallatom einer geeigneten Verbindung von Elementen der VI. Nebengruppe ähnliche Bindungsverhältnisse zu vermuten. Von dem Anion $[M(CO)_3Cp]^-$ leiten sich zahlreiche Verbindungen ab, die leicht zugänglich sind. Wir nahmen deshalb die Synthese von Substanzen des Typs $X_2B-M(CO)_3Cp$ ($M=Cr, Mo, W$) in Angriff und erwarteten uns aus dem Vergleich mit anderen Derivaten $YM(CO)_3Cp$ Aufschlüsse über die Verhältnisse in der vorliegenden Metall-Bor-Bindung.

DARSTELLUNG

Die Natrium- π -cyclopentadienyltricarboxylmetallate der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram reagieren in Äther rasch mit Borhalogeniden. Aber nur im Falle der Molybdän- und Wolfram-Verbindung gelang es, die Produkte der Reaktion (1) zu isolieren. Die Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel erbrachte keine Verbesserung. Hier machte sich die insbesondere bei Verwendung von BCl_3 rasch erfolgende Spaltung des Äthers störend bemerkbar. Die Ausbeute an isolierter Bor-Verbindung überstieg nie 30%.



* III. Mitteilung siehe Ref. 1.

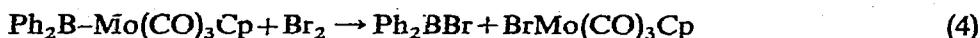
** $Cp = \pi-C_5H_5$.

Reaktion (1) wird von einer Umsetzung begleitet, die zu dimerem Cyclopentadienyltricarboxylmolybdän bzw. -wolfram führt. Also findet nicht nur eine Umsetzung nach (1) statt. Wir nehmen an, daß die Bor-Metall-Verbindung mit weiterem Borhalogenid abreagieren kann, z.B. nach den Reaktionsgleichungen (2) und (3). Wegen des Vorliegens eines polaren Mediums bevorzugen wir diesen Mechanismus zur Interpretation der Ergebnisse vor einem möglicherweise radikalisch verlaufenden Zerfall der nach (1) gebildeten Metall-Bor-Verbindung in B_2X_4 und $[M(CO)_3Cp]_2$. Eine Alternative zu den Reaktionen (2) und (3) sehen wir in einem Alkalimetall-Halogen-Austausch zwischen dem Borhalogenid und der Organometall-Verbindung.

Bei der Umsetzung nach (1) ist die Bildung eines Säure-Base-Addukts sicherlich der erste Reaktionsschritt, dem die NaCl-Abspaltung folgt. Daß die Art des Borhalogenides eine entscheidende Rolle beim Aufbau der Metall-Bor-Verbindung spielt, lehren die Resultate von Johnson und Shriver³. Sie erhielten bei der Einwirkung von BF_3 auf $Ph_4As[Mo(CO)_3Cp]$ bzw. $Pr_4N[W(CO)_3Cp]$ neben den Hydriden $HM(CO)_3Cp$ nur die dimeren Cyclopentadienyltricarboxylmetalle, jedoch keine Metall-Bor-Verbindung. Das Bor findet sich vielmehr in Form von $Ph_4As[BClF_3]$ bzw. $Pr_4N[BF_4]$ wieder. Eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion scheint nicht ausgeschlossen. Mangels quantitativer Angaben zu diesen beiden experimentellen Ergebnissen kann z.B. nicht geschlossen werden, ob sich das Hydrid als Folge einer Hydrolyse der zunächst eventuell doch entstandenen Metall-Bor-Bindung gebildet hat, darüber hinaus wird nicht klar, welcher Anteil des Bors in das Komplex-Anion überführt wird. Auch bei unseren Versuchen können wir derzeit keine Angaben über den Verbleib von rund 70% des eingesetzten Bors machen, was im wesentlichen durch beträchtliche Schwierigkeiten bei der Trennung und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte bedingt ist. Nur im Falle der Umsetzungen mit Bis(dimethylamino)borchlorid findet sich das Bor in Form von Tetrakis(dimethylamino)dibor wieder, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

EIGENSCHAFTEN

Die Verbindungen $Ph_2B-Mo(CO)_3Cp$, (I), und $Ph_2B-W(CO)_3Cp$, (II), sind dunkelbraun und sehr oxydationsempfindlich. Sie zersetzen sich ohne zu schmelzen oberhalb von 65° bzw. 168° unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung. In Äther, Tetrahydrofuran, Benzol und Xylol lösen sie sich gut. Das in Benzollösung gefundene Molekulargewicht entspricht dem Formelgewicht. Mit (I) reagiert Brom nach (4).



Die Stabilität der Verbindungen $Cl_2B-Mo(CO)_3Cp$, (III), und $Cl_2B-W(CO)_3Cp$, (IV), ist ungleich geringer als die der Phenylderivate (I) und (II). So zersetzt sich (III) bereits bei Raumtemperatur. Bei raschem Erwärmen der Verbindung schmilzt sie unter Zersetzung teilweise zwischen 45° und 50°. Durch Addition von Triäthylamin zu $(C_2H_5)_3N \cdot Cl_2BMo(CO)_3Cp$ erreicht man eine Stabilisierung. Die gelbbraunen Kristalle des Addukts zersetzen sich erst oberhalb von 85°. Im Gegensatz dazu schmilzt (IV) unter Zersetzung erst bei 75–78°, während das durch Anlagerung von Triäthylamin darstellbare Triäthylaminat $(C_2H_5)_3N \cdot Cl_2B-W(CO)_3Cp$ bis 90° beständig ist.

DISKUSSION

In der Reihe der Cyclopentadienyltricarbonylmetall-borane der Elemente der VI. Nebengruppe nimmt die Stabilität vom Chrom zum Wolfram hin zu. Während es nicht gelang, Chrom-Verbindungen $X_2B-Cr(CO)_3Cp$ mit $X=NMe_2$, Ph oder Cl darzustellen, konnten bei den entsprechenden Molybdän- und Wolfram-Verbindungen nur die Dimethylamino-Derivate nicht gefaßt werden. Wahrscheinlich ist die Stabilitätszunahme auf günstigere Bindungsverhältnisse, d.h. auf die bessere Überlappung der am Aufbau der Metall-Bor-Bindung beteiligten Orbitale zurückzuführen. Gleiches trifft man auch bei anderen Metall-Bor-Verbindungen an. So ist z.B. das *trans*- $Ph_2BPtCl(PEt_3)_2$ ⁸ die bisher stabilste Metall-Bor-Verbindung dieser Art. Ebenso nimmt die thermische Stabilität von Salzen $M[H_3BMn(CO)_5]$ zu den entsprechenden Rheniumverbindungen $M[H_3BM'(CO)_5]$ ($M' = Mn, Re$) von den Mn- zur Re-Verbindung zu⁴. Die größere Beständigkeit der Diphenylbor- gegenüber den Dichlorbor-Derivaten (III) und (IV) führen wir auf die Fähigkeit der Diphenylbor-Gruppe zurück sowohl positive wie negative Ladung übernehmen zu können. Damit ist diese Gruppe besonders gut geeignet, sich dem Elektronenangebot der metallhaltigen Gruppe $M(CO)_3Cp$ anzugleichen.

Aufschluß über die Bindungsverhältnisse in den untersuchten Verbindungen können z.T. die IR-Spektren geben. Die in Nujol-Suspension aufgenommenen Spektren zeigen drei recht intensive Banden im Bereich der CO-Valenzschwingung. In Tabelle 1 sind diese Banden aufgeführt und zum Vergleich die CO-Banden einiger weiterer Derivate.

TABELLE 1

CO-VALENZSCHWINGUNGEN VON EINIGEN π -CYCLOPENTADIENYLTRICARBONYLMOLYBDÄN- UND WOLFRAMBORANEN SOWIE VON EINIGEN WEITEREN DERIVATEN DES π -CYCLOPENTADIENYLTRICARBONYLMOLYBDÄN- UND WOLFRAM-HYDRIDS

Verbindung	CO-Frequenzen in Wellenzahlen			Lit.
$Ph_2B-Mo(CO)_3Cp$	2058	1961	1901	
$Cl_2B-Mo(CO)_3Cp$	2049	1984	1949	
$ClMo(CO)_3Cp$	2055	1980	1960	9
$BrMo(CO)_3Cp$	2049	1977	1958	9
$JMo(CO)_3Cp$	2040	1968	1955	9
$HMo(CO)_3Cp$	2030		1913	9
$CH_3Mo(CO)_3Cp$	2020		1937	9
$Me_3Sn-Mo(CO)_3Cp$	1997	1922	1895	10
$Cp(CO)_3Mo-Mo(CO)_3Cp$	1951	1920	1892	9
$Ph_2B-W(CO)_3Cp$	1984	1945	1865	
$Cl_2B-W(CO)_3Cp$	1984	1949	1923	
$CH_3W(CO)_3Cp$	2020		1930	9
$HW(CO)_3Cp$	2020		1929	9
$Cp(CO)_3W-W(CO)_3Cp$	1959	1931	1899	9

In der Reihe der Molybdänverbindungen finden sich die CO-Frequenzen im demselben Bereich, der für die Cyclopentadienyltricarbonylmolybdän-halogenide beobachtet wird. Lediglich die langwelligste CO-Absorption liegt für (I) mit 1901 cm^{-1} um etwa 55 Wellenzahlen langwelliger. Man kann daraus schließen, daß der

Ph₂B- und der Cl₂B-Gruppe in diesen Verbindungen etwa dieselbe Elektronegativität zukommt wie den Halogenen. Überraschend ist dabei, daß die Gruppenelektronegativität beider borhaltigen Gruppen in etwa dieselbe wäre. Auf Grund der zu erwartenden induktiven Effekte würde man der Cl₂B-Gruppe jedoch sicherlich eine größere Elektronegativität zuschreiben. Deshalb ist es wahrscheinlich, daß beide Gruppen nicht nur induktive Wirkungen haben; vielmehr wird man annehmen, daß neben dem induktiven Effekt auch durch *dp*- π -Bindung Elektronendichte vom Metallatom auf die borhaltige Gruppe übertragen wird, so daß auch auf diese Weise die Verschiebung der CO-Frequenzen zu höheren Wellenzahlen als Folge stärkerer Ladungsübertragung auf das Boratom resultiert. Zweifellos bewirkt die X₂B-Gruppe einen stärkeren Elektronenabzug vom Metallatom als die Trimethylzinngruppe. Andererseits liegen die CO-Banden für (II) und (IV) bei kleineren Wellenzahlen als die der entsprechenden Hydride oder der Methylverbindung, d.h. die Verhältnisse entsprechen jenen der analogen Molybdänverbindungen nicht mehr.

Im Vergleich zu [Cp(CO)₃W]₂ finden sich für (II) und (IV) höhere CO-Frequenzen. Man kann aus diesen Werten vielleicht auf geringfügigere π -Bindungseffekte schließen. Dies hätte allerdings zur Folge, daß die Metall-Bor-Bindung schwächer sein sollte, was mit der größeren Stabilität der Wolfram-Bor- im Vergleich zu den Molybdän-Bor-Verbindungen nicht im Einklang steht, es sei denn, die Metall-Bor- σ -Bindung der W-B-Bindung ist ungleich stärker als die der Mo-B-Bindung.

Eine weitere Erklärung für die niedrigen CO-Frequenzen in (II) und (IV) fände man in der Annahme einer schwachen B-O \equiv C-Koordination. [Wenn jedoch eine derartige Koordination vorläge, dann wäre eine stärkere Aufspaltung der CO-Banden zu erwarten].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Cyclopentadienyltricarbonylmolybdän-(bzw. wolfram)-borane (allgemeine Darstellungsvorschrift)

Die zu den Umsetzungen benötigten Salze NaMo(CO)₃Cp und NaW(CO)₃Cp wurden nach Piper und Wilkinson⁹ in Tetrahydrofuran dargestellt. Danach entfernte man das Tetrahydrofuran im Vakuum von der Lösung und suspendierte das Natriumsalz in Äther. Auf Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurde besonders geachtet.

Folgender Versuch ist typisch: 10 mMol Mo(CO)₆ (2.64 g) wurden zu NaMo(CO)₃Cp umgesetzt. Das nach Abziehen von Tetrahydrofuran trockene Salz nahm man in 150 ml abs. Äther auf. Unter kräftigem Rühren tropfte in die feine Suspension eine Lösung von 10 mMol Ph₂BCl (1.95 ml) in 10 ml Äther rasch zu. Nach 3–4 stdg. Rühren frittete man vom ausgefallenen NaCl ab und engte das Filtrat im Vak. bis auf wenige ml ein. Dabei fiel nahezu die gesamte Menge des bei der Reaktion gebildeten dimeren π -Cyclopentadienyltricarbonylmolybdäns aus, das abgefrittet wurde. Durch Zusatz von Pentan zum Filtrat bis zur einsetzenden Trübung kristallisierte in der Kälte das π -Cyclopentadienyltricarbonylmolybdän-diphenylbor aus. Wiederholtes Umfällen aus Äther/Pentan führte zu reinen Produkten.

Bei der Darstellung von Cl₂B-Mo(CO)₃Cp hat man vor allem darauf zu achten, daß das kristalline Produkt nicht solange auf der Fritte verbleibt, sondern möglichst rasch in ein gekühltes Schlenk-Gefäß überführt wird.

TABELLE 2
DATEN VON HERGESTELLTEN VERBINDUNGEN

Verbindung	Kristall- farbe	Zers. (°C)	Analyse (%)		Mol.-Gew.		
			Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	
Ph ₂ B-Mo(CO) ₃ Cp (I)	braun	85	C	53.9 ^a	58.58	416	410.1
			H	4.07	3.69		
			B	2.48	2.64		
Ph ₂ B-W(CO) ₃ Cp (II)	dunkel- braun	168	C	37.5 ^a	48.24	474	498.0
			H	2.72	3.04		
			B	1.98	2.17		
			W	38.40	37.92		
Cl ₂ B-Mo(CO) ₃ Cp (III)	dunkel- braun	45-50	B	3.12	3.31		
			Cl	21.90	21.69		
Cl ₂ B-W(CO) ₃ Cp (IV)	braun	75-78	C	22.15	23.17		
			H	1.28	1.21		
			B	2.51	2.61		
			Cl	17.85	17.09		
Cl ₂ B-Mo(CO) ₃ Cp·NEt ₃	gelb- braun		B	2.21	2.53		
			Cl	16.70	16.57		
			N	3.49	3.27		
Cl ₂ B-W(CO) ₃ Cp·NEt ₃	gelb- braun		B	1.9	2.09		
			Cl	14.50	13.74		
			N	2.98	2.71		

^a Bei der Verbrennungsanalyse ergaben sich stets zu niedrige C-Werte bei noch tragbaren H-Werten. Zuschläge wie WO₃ oder Chromate verbesserten die C-Werte nicht wesentlich bei konstant bleibendem H-Wert. Derartige Schwierigkeiten fanden sich bei B-freien Verbindungen nicht. Wir müssen deshalb annehmen, dass die niedrigen C-Werte unter Umständen auf Metallcarbid- und -borid-Bildung zurückzuführen ist.

Triäthylamin- π -Cyclopentadienyltricarbonylmolybdän-(bzw. Wolfram)-bordichlorid

Wie oben wurden Lösungen von (III) und (IV) dargestellt. Nach Abfiltrieren von NaCl versetzte man das klare Filtrat mit 12 mMol Triäthylamin. Dabei bildete sich rasch ein gelbbrauner Niederschlag, der auf der Fritte mehrmals mit Äther ausgewaschen wurde bis das Filtrat nahezu farblos ablief. Ausbeute 1.3–1.6 g.

Reaktion von Ph₂B-Mo(CO)₃Cp mit Brom

(I) (0.62 g, 1.5 mMol) wurde in 50 ml abs. CCl₄ vorgelegt und unter Rühren tropfenweise mit der stöchiometrischen Menge Brom in CCl₄ versetzt. Den sich bildenden Niederschlag von BrMo(CO)₃Cp frittete man nach 24 Std. ab, entstandenes Ph₂BBr ließ sich in der Lösung kernresonanzspektroskopisch nachweisen. Nach entfernen von CCl₄ vom Filtrat und Versetzen des Rückstandes mit 2 N NaOH ließen sich 1.42 mMol Br argentometrisch erfassen (ber. 1.50 mMol). Den Br-Gehalt von BrMo(CO)₃Cp bestimmten wir zu 23.80% (ber. 24.59).

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. FrI. G. AMANN fertigte die IR-Spektren, Herr A. WANNINGER die Verbrennungsanalysen. Bei der Durchführung der Experimente war uns die Hilfe von Herrn R. SCHWERTHÖFFER von großem Nutzen. Ihnen allen sei auch hier nochmals gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Borhalogenide X_2BCl ($X=C_6H_5, Cl$) reagieren mit Cyclopentadienyl-tricarbonylmetallaten des Molybdäns und Wolframs zu den entsprechenden Metall-Bor-Verbindungen $X_2B-M(CO)_3(\pi-C_5H_5)$. Die thermische Stabilität dieser Verbindungen steigt von $M=Cr$ zu $M=W$; die Phenyl-derivate sind stabiler als die Chlor-Verbindungen. Bis(dimethylamino)-derivate $[(CH_3)_2N]_2B-M(CO)_3(\pi-C_5H_5)$ konnten nicht dargestellt werden. Die Dichloride bilden mit Triäthylamin 1:1-Addukte, z.B. $(C_2H_5)_3N \cdot Cl_2B-Mo(CO)_3(\pi-C_5H_5)$.

SUMMARY

Boron halides X_2BCl ($X=C_6H_5, Cl$) react with $Na[M(CO)_3(\pi-C_5H_5)]$ ($M=Mo, W$) to yield the metal-boron compounds $X_2B-M(CO)_3(\pi-C_5H_5)$. Their thermal stability increases in the series Cr, Mo, W and $X=Cl, C_6H_5$. Bis(dimethylamino) derivatives $[(CH_3)_2N]_2B-M(CO)_3(\pi-C_5H_5)$ could not be prepared. The dichlorides form 1:1 adducts with triethylamine, e.g. $(C_2H_5)_3N \cdot Cl_2B-M(CO)_3(\pi-C_5H_5)$.

LITERATUR

- 1 H. NÖTH UND G. SCHMID, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 345 (1966) 69.
- 2 D. F. SHRIVER, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3509.
- 3 M. F. JOHNSON UND D. F. SHRIVER, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 301.
- 4 G. W. PARSHALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 361.
- 5 H. NÖTH UND G. SCHMID, unveröffentlichte Versuche, Vgl. Dissert. G. SCHMID, Univ. München, 1964.
- 6 H. NÖTH UND G. SCHMID, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 1109.
- 7 H. NÖTH UND G. SCHMID, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 861.
- 8 G. SCHMID UND H. NÖTH, *Z. Naturforsch.*, 20b (1965) 1008.
- 9 T. S. PIPER UND G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 10 H. R. H. PATIL UND W. A. G. GRAHAM, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1401.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 129-134