

ΓALL-BOR-VERBINDUNGEN

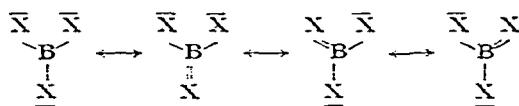
IS(DIMETHYLAMINO)BOR-MANGANCARBONYL UND EINIGE SEINER RIVATE

NRICH NÜTH und GÜNTER SCHMID*

ut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

egangen den 9. Juni 1965)

Es ist ein Prinzip der Borchemie, dass in monomeren Verbindungen BX_3 mit anal planar von Gruppen X umgebenem Boratom das unbesetzte Bor- p_z -Orbital besetzten, geometrisch und energetisch günstigen p_z -Orbitalen der Atome X in hselwirkung tritt. Dadurch wird die B-X-Bindung verfestigt, da diese Rückung die B-X- π -Bindung verstärkt. Man kann diese Verhältnisse durch Angabe Grenzstrukturen



hreiben. Diese Anschauung folgt aus zahlreichen physikalischen Messungen und esondere aus den grossen Kraftkonstanten für die B-X-Bindung (X = F, OR,)¹. Ein Doppelbindungsanteil an der B-X-Bindung ist auch für X = Cl, Br und if Grund von Kernquadrupolresonanzmessungen nachgewiesen^{2,3}. Der π -Bin- gszanteil nimmt dabei vom Borchlorid zum Borjodid hin zu, was man wohl auf die iligung von d -Orbitalen an der Bindung zurückführen kann. Gleiches dürfte auch lie elementhomologen Gruppen XR und XR_2 der Elemente X der 6. und 5. Haupt- pe zutreffen, wobei jedoch die Bindung des Bors zu Sauerstoff oder Stickstoff ntlich stärker sein wird als zu den schwereren Elementhomologen. Dies erhellt i aus dem chemischen Verhalten von monomerem $[(CH_3)_2N]_2B-P(C_2H_5)_2$ ⁴ und)₂NB[P(C₂H₅)₂]₂⁵, wonach man annehmen muss, dass eine Wechselwirkung chen freien Elektronenpaaren und dem Bor- p_z -Orbital nur mit denen des Stick- s nicht aber jenen des Phosphors statt hat.

Mit diesem Bild von der B-X-Bindung bereitet die Erklärung des monomeren akters der Boralkyle, insbesondere des Trimethylbors, Schwierigkeiten, da die ylgruppe bekanntlich über kein freies Elektronenpaar verfügt. Trimethylbor ist t ein typisches Elektronenmangelmolekül von dem man erwarten sollte, dass es wie das elementhomologe Trimethylaluminium über Mehrzentrenbindungen di- siert. Inwieweit man eine trigonale Hyperconjugation im Trimethylbor zur Er- ng seines Molekularzustandes diskutieren darf, müsste die theoretische Durch- gung des Problems zeigen.

* Teil der Dissertation von G. Schmid, Universität München, 1965.

Ebensowenig, wie sich bisher Tris(*tert*-butyl)bor⁶ rein gewinnen liess – die Verbindung lagert sich in Bis(*tert*-butyl)isobutylbor um – gelang die Synthese von Tris(trimethylsilyl)bor oder Tris(triphenylsilyl)bor⁷. Gleiches gilt für die Bor-Zinn-Verbindung $B[Sn(CH_3)_3]_3$ ⁸. Auch bei diesen Verbindungen ist keine Stabilisierung durch Rückbindung möglich, was man neben sterischen Effekten als Ursache für die Instabilität dieser Verbindungen ansehen kann. Der sterische Faktor dürfte bei der Verbindung $B[Si(C_6H_5)_3]_3$ dominieren, aber bereits ein $(CH_3)_2NB[Si(C_6H_5)_3]_2$ erweist sich als thermisch sehr stabile Verbindung⁷, und es hat sich ganz allgemein gezeigt, dass die Einführung einer einzigen Aminogruppe am Boratom genügt, damit Verbindungen mit B-Si-, B-Ge- und B-Sn-Bindungen isolierbar werden. Dies legt nahe, dass die Erhöhung der Elektronendichte am Boratom durch die B-N-Rückbindung, also ein elektronischer Effekt, entscheidend zur Stabilität derartiger Verbindungen beiträgt^{9, 10}.

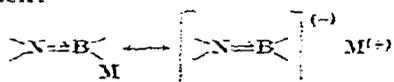
Die Dialkylamino-triorganylstannylborane kann man als *B*-metallierte Amino-borane (Borazene) auffassen. Sie sind mit den entsprechenden *N*-metallierten Derivaten, die praktisch noch unbekannt sind, isomer. Nach Wiberg¹¹ ist ein Vergleich von Borazenen mit den ihnen isoelektronischen und isosteren Alkenen oft sehr zweckmässig, wobei man sich allerdings der fundamentalen Unterschiede in der C=C- und B=N-Bindung bewusst bleiben muss. Eine Betrachtung dieser Art diene uns zur Aufstellung einer Arbeitshypothese, die als Leitfaden zur Synthese von Verbindungen mit Metall-Bor-Bindungen diene.

Metallvinyle sind bereits seit langem bekannt. Man kann deshalb auch die Existenz von "BorazenyI"-Metall-Verbindungen in Erwägung ziehen, die sowohl in einer *N*- wie *B*-metallierten Form auftreten können (M = Metall oder Metallhaltiger Rest):



In beiden Fällen ist das Bor- p_z -Orbital bindungsmässig beansprucht und zwar wahrscheinlich bei der *N*-metallierten Form stärker als bei der *B*-metallierten. Dies folgt aus der sicherlich stark polaren M-N-Bindung, deren ionogener Bindungsanteil grösser als der einer M-B-Bindung sein wird. Unter diesem Gesichtspunkt sind Stannylborane vom Typ $R_2NB(N)SnR'_3$ den Vinylstannanen $R_2C=CRSnR'_3$ vergleichbar, während diese Analogie nicht mehr auf Verbindungen vom Typ $B(SnR_3)_2$ ausdehnbar ist.

Die Stabilität *B*-metallierter Amino-borane wird aber nicht nur von der genügend hohen Elektronendichte am Boratom abhängig sein, sondern auch von der Natur und der Koordinationssphäre des Metalls. Ein "nacktes" Metallatom wird mit dem Boratom um die freien Elektronenpaare des Stickstoffs konkurrieren und so Umlagerungsreaktionen auslösen. Daraus folgt, dass die Akzeptorwirkung des Metalls klein sein sollte. Je elektropositiver das Metall, desto polarer wird die Bor-Metall-Bindung. Dies führt, als Folge der nun zunehmenden Erhöhung der Elektronendichte am Boratom wahrscheinlich zur Schwächung der Bor-Stickstoff-Bindung. Im Grenzfalle könnte man mit der Existenz eines Metallborazens (Metallaminoborids) rechnen:

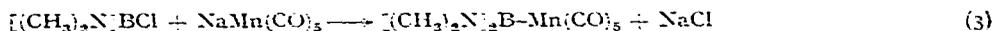
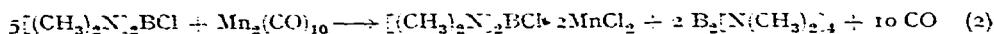
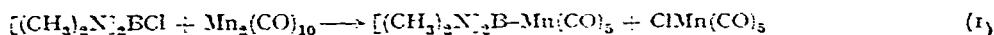


Ob sich derartige Verbindungen isolieren lassen, scheint beim jetzigen Stand der Untersuchungen fraglich, denn bislang liessen sich z.B. keine Anzeichen für die Existenz eines $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BK}^{12}$ gewinnen.

Ist das Metall jedoch weniger elektropositiv und von Liganden umgeben, damit die oben erwähnte Austauschreaktion unterdrückt wird, dann sollten Verbindungen mit einer kovalenten Bor-Metall- σ -Bindung resultieren. Aus dieser Überlegung folgte, dass die Synthese von Verbindungen, die eine einfache Bor-Metall-Bindung enthalten sollten, von einer Borverbindung auszugehen hatte, deren p_z -Orbital bindungsmässig beansprucht ist. Aus den oben angeführten Gründen bot sich wegen der kombinierten Wirkung ihrer elektronischen und sterischen Effekte die R_2N -Gruppe als borständiger Ligand an, während das Metallatom von Gruppen, die ein starkes Ligandenfeld aufzubauen in der Lage sind, weitgehend umhüllt sein sollte. Bei der experimentellen Überprüfung unserer Arbeitshypothese wandten wir uns zunächst der Synthese von Bor-Mangancarbonylen zu, über die hier berichtet werden soll.

DARSTELLUNG

Mehrere Verfahren bieten sich zur Gewinnung eines Bis(dimethylamino)bor-manganpentacarbonyls $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ (I) an. Die in Erwägung gezogene Umsetzung (1) lässt sich bei niedrigen Temperaturen nicht verwirklichen. Bei 200° findet eine Reaktion nach (2) statt, die jedoch keine Verbindung mit B-Mn-Bindung liefert. Die Struktur der anfallenden Komplexverbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}\cdot 2\text{MnCl}_2$ ist noch unbekannt.

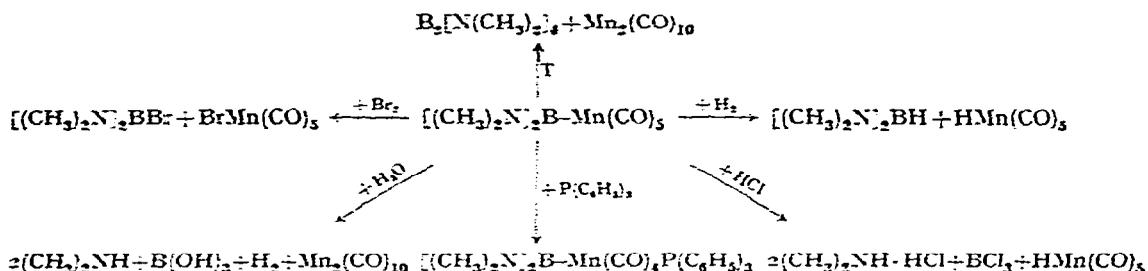


Jedoch ist (1) leicht nach (3) in Gegenwart von Tetrahydrofuran oder besser Äther zu bereiten, desgleichen z.B. auch das Triphenylphosphin-substituierte Derivat $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B-Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (II). Sicherlich können dieselben Produkte auch bei Verwendung der entsprechenden Wasserstoff-Verbindung an Stelle der Natriumverbindung in Gegenwart eines HCl-Akzeptors wie Triäthylamin erhalten werden. Wegen der beachtlichen Oxydationsempfindlichkeit des Mangancarbonylwasserstoffs haben wir diese Reaktionen aber nicht näher untersucht, da sie letztlich nur eine Variante der Reaktion (3) darstellen.

EIGENSCHAFTEN

Bis(dimethylamino)bor-manganpentacarbonyl kristallisiert in orangeroten Prismen, die sich, frisch bereitet, unter Schmelzen ab 60° zersetzen. (II) schmilzt hingegen scharf bei 125° . Im Gegensatz zu (I) löst sich (II) wesentlich besser in protonen-inaktiven, unpolaren Lösungsmitteln. Das in Benzollösung für (II) gefundene Mol.-Gew. entspricht dem Formelgewicht. Sein im gleichen Lösungsmittel bei 25° ermitteltes Dipolmoment beträgt 4.1 ± 0.05 D. Protonenaktive Lösungsmittel leiten die Solvolyse von (I) und (II) ein.

Sowohl (I) wie (II) werden von Säuren und Basen zunächst an der B-N-Bindung angegriffen. Die Bor-Mangan-Bindung ist aber ebenfalls sehr reaktionsfähig und tritt besonders leicht mit oxydierenden Agenzien in Reaktion. Die nachfolgende Übersicht unterrichtet über einige Reaktionen von (I).

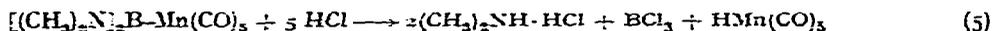
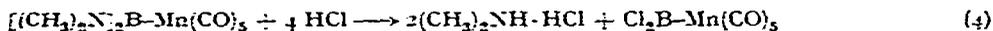


Wie zu erwarten besitzt (I) reduzierende Eigenschaften. So werden wässrige oder alkoholische Lösungen von AgNO_3 sofort zu metallischem Silber reduziert. Sauerstoff, Halogene und andere stärkere Oxydationsmittel reagieren rasch mit (I). Die Reaktion mit Brom liefert glatt Bis(dimethylamino)borbromid neben Pentacarbonylmanganbromid unter Spaltung der Bor-Mangan-Bindung. Danach wird also die B-Mn-Bindung leichter als die B-B- oder die Mn-Mn-Bindung geöffnet^{13,14}, was sicherlich eine Folge der geringeren sterischen Abschirmung des Mn-atoms in (I) im Vergleich zu $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und der Polarität der Bindung ist.

Die erhöhte Reaktionsfähigkeit der Bor-Mangan-Bindung gegenüber einer Mangan-Mangan-Bindung gibt sich auch in der glatten Hydrogenolyse zu erkennen. Bereits bei Raumtemperatur und 100 at H_2 -Druck entsteht Bis(dimethylamino)boran sowie Mangancarbonyl. Letzteres ist wahrscheinlich ein Folgeprodukt des sich zunächst bildenden Mangancarbonylwasserstoffs, der unter den Versuchsbedingungen in Mangancarbonyl überging, da nicht völlig sauerstofffrei gearbeitet werden konnte. Zur hydrierenden Spaltung der Mn-Mn-Bindung sind hingegen 200 at H_2 -Druck bei 200° erforderlich¹⁵, und die Hydrogenolyse der B-B-Bindung in $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ ist bei denselben Bedingungen nicht zu bewerkstelligen¹⁶. Hieraus folgt, dass nicht nur sterische Faktoren von Bedeutung sind, sondern wohl vor allem die Polarität der Bindungen.

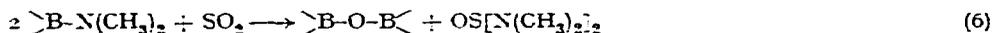
In Übereinstimmung mit der leicht erfolgenden Hydrogenolyse der B-Mn-Bindung steht die bereits bei 100° praktisch quantitativ verlaufende Zersetzung von (I) in Dibor(tetrakisdimethylamid) und Mangancarbonyl. Diese beiden Verbindungen sind also im Vergleich zu (I) thermodynamisch bevorzugt. Dementsprechend gelingt es auch nicht, (I) in Umkehr der Zersetzungsreaktion aus $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ aufzubauen.

Chlorwasserstoff spaltet in Gegenwart von Äther beide Dimethylaminogruppen von (I) ab. Das dabei zu erwartende $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ liess sich jedoch nicht isolieren, da bei der Umsetzung nicht gemäss einer Reaktion nach (4) 4 Mol HCl sondern 5 verbraucht werden. Vielmehr verläuft die Reaktion



nach (5) in einer für Bis(dimethylamino)borane $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BX}$ ungewohnten Weise^{17, 18, 19, 20} unter BCl_3 -Bildung, das als Ätherat abgefangen wird. Aus den Versuchen folgt, dass $\text{Cl}_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ entweder instabil ist, und darauf deuten auch vergleichliche Versuche seiner Synthese aus BCl_3 und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ hin, oder, und dies ist wahrscheinlicher, diese Verbindung reagiert in Äther rascher mit HCl unter Spaltung der B-Mn-Bindung als sie selbst disproportioniert.

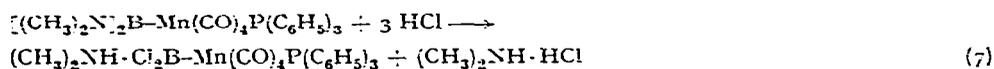
Gasförmiges SO_2 reagiert bei Raumtemperatur mit (I) stark exotherm und unkontrollierbar. Flüssiges SO_2 hingegen setzt sich mit (I) im Molverhältnis 1:1 zu einem ockerfarbenen Produkt um, das sich oberhalb von 100° zersetzt und nur mehr über schwach reduzierende Eigenschaften verfügt. Wir nehmen deshalb an, dass sich das SO_2 -Molekül zwischen die B-Mn-Bindung einschleibt. Dies wäre insofern ungewöhnlich, als SO_2 mit Aminoboranen im Sinne der folgenden Umsetzung reagiert²¹:



(I) besitzt aber auch typische Eigenschaften eines Metallcarbonyls. Dies verdeutlicht die bereits bei 70° erfolgende Reaktion mit Triphenylphosphin zu (II). Danach ist die Substitution einer CO-Gruppe gegen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in (I) gegenüber der von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ²² wesentlich erleichtert.

Die chemischen Eigenschaften von (II) gleichen im wesentlichen jenen von (I), weichen aber doch in manchen Fällen davon ab. Während die Bromspaltung der von (I) analog ist, liefert die Thermolyse bei 200° Triphenylphosphin, Dibor(tetrakisdimethylamid) und weitere nicht identifizierte Produkte. Experimentelle Schwierigkeiten vereitelten die quantitative Erfassung aller dabei anfallender Produkte.

Erwähnenswert ist die Reaktion von (II) mit HCl , die in Äther gemäss (7) verläuft, wobei im Gegensatz zur Umsetzung von HCl mit (I) die B-Mn-Bindung erhalten bleibt und nur eine Dimethylamingruppe vom Boratom abgelöst wird.



DISKUSSION

Die Stabilität von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ und des Triphenylphosphin-substituierten Derivates (II) scheint die eingangs aufgestellte Arbeitshypothese zu bestätigen, wonach das Boratom über Liganden verfügen muss, die das Bor- p_z -Orbital bindungsmässig beanspruchen. Dementsprechend sollte das IR-Spektrum der Verbindungen im Bereich der CH_3 -Deformations- und der B-N-Valenzschwingungen dem anderer Bis(dimethylamino)borane entsprechen. Die in Nujol-Suspension aufgenommenen Spektren zeigten im Bereich von $1600\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ jedoch eine sehr schlechte Auflösung, so dass eine Diskussion ungerechtfertigt ist. Hingegen war der CO-Bereich gut aufgelöst. In Tabelle 1 sind die beobachteten Banden angegeben.

Da die Spektren in Nujol-Suspension aufgenommen sind, sind Schlussfolgerungen auf die Konfiguration mit einem gewissen Vorbehalt zu ziehen. Eine einzige starke und mehrere schwächere Banden im CO-Valenzschwingungsbereich der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppe legen oktaedrische Anordnung am Mn-Atom nahe. Die Gesamtsymmetrie des Moleküls kann im günstigsten Fall bei Planarität der BN_2C_4 -Gruppe C_{2v} erreichen. Die

TABELLE 1

CO-VALENZSCHWINGUNGEN VON $[(CH_3)_2N]_2B-Mn(CO)_3$ (I) UND $[(CH_3)_2N]_2B-Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3$ (II)

(I)	2121 (s), 2053 (s), 2020 (sst), 1988 (s), 1908 (s)
(II)	2066 (st), 2028 (st), 1953 (sst), 1915 (s), 1845 (st)

(s = schwach, st = stark, sst = sehr stark)

vier starken CO-Banden von (II) legen eine *cis*-Konfiguration nahe, für die aus gruppentheoretischen Betrachtungen 4 zu erwarten wären. Die fünfte Bande bei 1915 cm^{-1} könnte von einer Aufspaltung im Kristallfeld herrühren. Durch die Triphenylphosphin-Substitution werden alle CO-Valenzschwingungen zu kleineren Wellenzahlen verschoben, entsprechend einer Schwächung der C-O-Bindung im CO-Liganden. Analoges beobachtet man auch bei anderen starken Basen²³⁻²⁵, die über eine nur schwach ausgeprägte Tendenz zur Rückbindung von Metall-*d*-Elektronen verfügen. Daher wird die erhöhte Elektronendichte am Metallatom in stärkerem Masse an die CO-Gruppen abgeführt, was eine Schwächung der CO-Bindung entsprechend einer Verschiebung der CO-Valenzschwingungen zu kleineren Wellenzahlen zur Folge hat. Andererseits bewirkt der Ersatz der $Mn(CO)_3$ -Gruppe im Mangancarbonyl durch die $[(CH_3)_2N]_2B$ -Gruppe nur eine geringfügige Verschiebung der stärksten CO-Bande von 2015 nach 2020 cm^{-1} , d.h. die elektronischen Verhältnisse am Mn-Atom ändern sich dadurch nur sehr wenig.

In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen einiger Bis(dimethylamino)borane, wie sie aus ^{11}B -kernmagnetischen Resonanzuntersuchungen folgen, zusammengestellt. Man erkennt, dass der Abschirmungseffekt der Gruppe $X = \text{Alkyl}$,

TABELLE 2

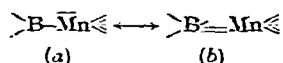
 ^{11}B -KERNRESONANZUNTERSUCHUNGEN AN BIS(DIMETHYLAMINO)BORANEN $[(CH_3)_2N]_2BX$
Chemische Verschiebungen in ppm bezogen auf $F_3B \cdot O(C_2H_5)_2$ extern*.

X	C_2H_5	$Si(CH_3)_3$	$Sr(CH_3)_3$	$P(C_2H_5)_2$	Cl	$N(CH_3)_2$	$Mn(CO)_3$	$Mn(CO)_4P(C_6H_5)_3$
δ_{ppm}	-34.0	-36.1	-39.0	-35.8	-27.8	-27.5	-27.1	-20.0

* Nach Messungen von H. VARENKAMP an einem Varian HR 100 α -Kernresonanzspektrometer.

$P(C_2H_5)_2$ und $Si(CH_3)_3$ grössenordnungsmässig gleich ist. Man kann daraus schliessen, dass z.B. die PR_2 -Gruppe, nur wenig zur Abschirmung des Boratoms beiträgt entsprechend der chemischen Erfahrung, dass das freie Elektronenpaar am Phosphoratom in diesen Verbindungen nicht mit dem Bor- p_z -Orbital in Wechselwirkung tritt. Es ist hingegen mit physikalisch-chemischen Messungen in Einklang, wenn in den Bis(dimethylamino)boranen $[(CH_3)_2N]_2BX$ sowohl für $X = Cl$ als auch $N(CH_3)_2$ von X eine Rückbindung zum Boratom angenommen wird²⁶. Da sich die Abschirmung am Boratom auch durch Effekte in den σ -Bindungen ändert, ist die Abschirmung von Bis(dimethylamino)borchlorid, die ja der des Tris(dimethylamino)borans $B[N(CH_3)_2]_3$ praktisch gleich ist, sicherlich auf eine Änderung im Bindungszustand der B-N-Bindung im Vergleich zum Tris(dimethylamino)boran zurückzuführen, denn durch den induktiven Effekt des Chloratoms könnte man eine schwächere Abschirmung des Bor-

atoms erwarten, die durch den π -Bindungsanteil in der B-Cl-Bindung sicherlich nicht voll kompensiert wird. Nimmt man an, dass in erster Näherung die chemische Verschiebung der Elektronendichte am Boratom proportional ist, so folgt aus den vorliegenden Messungen, dass die $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe etwa im gleichen Masse wie die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe zur chemischen Verschiebung beiträgt, und dass durch die Substitution einer CO-Gruppe durch Triphenylphosphin eine noch stärkere Abschirmung des Boratoms bewerkstelligt wird. Dies würde bedeuten, dass in diesem Falle dem Boratom eine höhere Elektronendichte zur Verfügung steht als in der unsubstituierten Verbindung (I). Wir werten dieses Ergebnis als einen starken Hinweis auf das Vorliegen einer Metall-Bor-Wechselwirkung, wie sie durch die Grenzstrukturen



wiedergegeben wird. Hieraus wird verständlich, warum das Resonanzsignal der Verbindung (II) bei höherem Feld als (I) liegt, denn die Grenzstruktur (b) wird umso stärker zur Beschreibung des tatsächlichen Bindungszustandes beitragen, je basischer die Metallgruppe wird. Des weiteren folgt aus diesem Bild, dass man die Resonanzsignale der Silyl- und Stannyl-dimethylamino-borane bei niedrigeren Feldern zu erwarten hat, da die Silyl- und die Stannylgruppe zur Rückkoordination von Elektronen nicht befähigt sind.

Man hat also die eingangs zitierte Arbeitshypothese zur Stabilisierung einer Bor-Metall-Bindung dahingehend zu erweitern, dass, wenn das Metallatom oder das koordinierte Metallatom selbst Elektronen zum Boratom rückkoordinieren kann, ebenfalls eine stabile Bor-Metall-Bindung resultieren wird. In den hier beschriebenen Verbindungen tritt diese Bindung in Konkurrenz zur N-B-Rückbindung.

Über die weitere experimentelle Prüfung dieser Folgerung berichten wir im Rahmen dieser Reihe an anderer Stelle, und es sei hier bereits vorweg genommen, dass sich die erzielten Ergebnisse vorzüglich mit den hier dargelegten Anschauungen erklären lassen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden, um Luft und Feuchtigkeit auszuschliessen, in einer Reinstickstoffatmosphäre durchgeführt. Dementsprechend wurden alle Lösungsmittel sorgfältig absolutiert und erst kurz vor Gebrauch einer Umlaufapparatur entnommen.

Reaktion von Bis(dimethylamino)borchlorid mit Mangancarbonyl

Ein abgeschmolzenes, mit 1.0 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und 20 ml $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ beschicktes Einschlussrohr wurde 50 Stdn. auf 200° erhitzt. Es enthielt danach einen weisslich-gelben Niederschlag. Nach Einfrieren mit fl. Stickstoff wurde die Kapillarspitze des Rohres abgebrochen, wobei das freigesetzte CO entwich. Das Festprodukt wurde auf einer G 3 Fritte gesammelt und mit Pentan gewaschen. Das farblose Pulver wog nach dem Trocknen 0.96 g (100% d.Th.). Die gebildete Dibor-Verbindung wurde vom Bis(dimethylamino)borchlorid, das sich im Überschuss befand, nicht abgetrennt. (Gef.: C, 11.02; H, 3.17; B, 2.65; Cl, 45.10; Mn, 29.35; N, 6.83. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BCl}_5\text{Mn}_2\text{N}_2$ ber.: C, 12.44; H, 3.11; B, 2.80; Cl, 45.92; Mn, 29.35; N, 7.26%.)

Bis(dimethylamino)bor-manganpentacarbonyl

Das zur Umsetzung erforderliche $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ wurde in einem Dreihalskolben, an dessen Boden ein Ablasshahn angeschmolzen war, bereitet. Hierzu wurde die Apparatur sorgfältig mit Stickstoff gefüllt, mit 400 g eines 1 proz. Natriumamalgams und 2.0 g $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ beschickt, das in 150 ml stickstoffgesättigten Tetrahydrofurans gelöst war. Kräftiges, 1–2 stdg. Rühren führt das Carbonyl in $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ über, erkenntlich am hellgrünen Farbton der Lösung. Nach beendeter Umsetzung wird überschüssiges Amalgam durch den Hahn abgelassen. Obgleich man die Tetrahydrofuranlösung mit Bis(dimethylamino)borchlorid umsetzen kann, ist es, zwecks Erzielung eines besseren Produktes bei besserer Ausbeute ratsam, durch leichtes Erwärmen des Kolbens im Vakuum alles Tetrahydrofuran zu verjagen und dieses durch stickstoffgesättigten Äther zu ersetzen. Die so erhaltene Suspension von $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ (10,2 mMol) setzt man unter Rühren mit 10.2 mMol $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$, gelöst in 10–15 ml Äther, um. Nach 2–3 Stdn. liegt eine intensiv rote Lösung neben einem farblosen Niederschlag von NaCl vor. Das Kochsalz wird mittels einer G 4 Fritte abgetrennt und dem klaren, rotgefärbten Filtrat der grösste Teil des Lösungsmittels im Vakuum entzogen. Dabei scheiden sich bereits orangerote Kristalle der Verbindung ab. Zur Vervollständigung der Kristallisation lässt man bei -20° stehen. Ausfällen der Verbindung aus der Ätherlösung mittels Pentan führt zu stärker verunreinigten Präparaten, die zur Reinigung mehrmals umgefällt werden müssen. Ausbeute 2.2 g (74.8 %). (Gef.: C, 37.22; H, 4.16; B, 3.62; Mn, 19.15; N, 9.27. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BMnN}_2\text{O}_5$ ber.: C, 36.75; H, 4.09; B, 3.68; Mn, 18.69; N, 9.53 %.) Frisch bereitet schmilzt die Verbindung unter Zersetzung bei etwa 60° . Gelagerte Proben werden hellgelb und zersetzen sich unter partiellem Schmelzen bei 100° . Führt man die beschriebene Reaktion in Tetrahydrofuran aus, so fällt meist ein rotes Öl an, aus dem die Verbindung nur schwer kristallin abzutrennen ist.

Thermische Zersetzung von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$

In einer schifflosen Mikrodestillationsapparatur mit auf -20° gekühlter Vorlage wurden 2.0 g (I) während 2 Stdn. auf 100° bei 1–2 mm erhitzt. Aus der Schmelze entwich ab $70\text{--}80^\circ$ Ölbadtemperatur Mangancarbonyl. In der Vorlage sammelte sich Dibor(tetrakisdimethylamid). Es blieb nur eine sehr geringe Menge eines braunen, festen Produktes als Rückstand. Entstandenes Mangancarbonyl und die Dibor-Verbindung wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

Reaktion von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit Brom

(I) (0.5 g) wurde in 50 ml Äther gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 1.7 mMol Br_2 in 10 ml Äther umgesetzt. Die rote (I)-Lösung schied bei der Umsetzung einen gelben Niederschlag ab. Nach 1 Std. wurde abfiltriert, das $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ (Gef.: Br, 28.59; Mn, 19.77. C_3BrMnO_5 ber.: Br, 29.07; Mn, 19.99 %.) mit Äther gewaschen und analysiert. Beim Verjagen des Äthers vom Filtrat bei -30° im Vakuum blieb $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BBr}$ (Gef.: Br, 44.96. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BBBrN}_2$ ber.: Br, 44.73 %.) als leicht gelbliche, an Luft rauchende Flüssigkeit zurück.

Hydrogenolyse von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$

Eine Ätherlösung von 1.0 g (I) wurde 3 Tage in einem Autoklaven Wasserstoff bei 100 atü Druck ausgesetzt. Aus der braunroten Lösung fiel beim Einengen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

aus, von dem sich schon etwas an den Gefäßwänden während der Druckreaktion abgesetzt hatte. Die Abtrennung des gebildeten Bis(dimethylamino)borans vom Äther durch Destillation gelang nicht. Nach Abdestillieren alles Flüchtigen in eine Kühlfalle, wobei ein nicht näher definiertes braunes Produkt zurückblieb, konnte das Boran in der Lösung IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die B-H-Valenzschwingungsbande fand sich bei 2480 cm^{-1} .

Reaktion von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit HCl

(I) (1.02 g, 3.47 mMol) wurde in 150 ml Äther gelöst und unter Rühren mit einem Überschuss an 0.1 N ätherischer HCl-Lösung (200 ml) versetzt. Nach 24 stdg. Reaktion bei Raumtemperatur hatte sich eine gelbe Lösung und ein Niederschlag von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ gebildet. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Tetrahydrofuran und Trocknen fielen 550 mg an (97.2 % d.Th. Gef.: Cl, 43.69. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClN}$ ber.: Cl, 43.48 %.) Beim Einengen des Filtrates kristallisierten 840 mg $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (97.6 %, Schmp. $154\text{--}155^\circ$) aus, die abfiltriert wurden. Vollständige Entfernung des Äthers vom Filtrat lieferte farblose Kristalle von $\text{BCl}_3\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Schmp. $50\text{--}52^\circ$. (Gef.: B, 3.15 mMol. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BCl}_2\text{O}$ ber.: B, 3.47 mMol.)

Zum Nachweis, dass bei der Reaktion zunächst Mangancarbonylwasserstoff entsteht, wurde in einem 100 ml Schlenkrohr etwa 0.5 g (I) vorgelegt und unter sorgfältigstem Sauerstoffausschluss HCl in Äther zugetropft. Danach wurde alles Flüchtige in eine auf -196° gekühlte Falle durch Anlegen von Vakuum (0.5 mm) kondensiert. Die farblose Lösung lieferte bei der Oxydation mit Sauerstoff Mangancarbonyl vom Schmp. $154\text{--}155^\circ$.

Reaktion von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ mit SO_2

Auf 0.51 g (I) wurden in einem Schlenkrohr etwa 20 ml Schwefeldioxid kondensiert, worin es sich mit gelber Farbe löste. Anschliessend liess man überschüssiges SO_2 verdampfen, wobei 0.6 g eines gelb-ockerfarbenen, feinkristallinen Produktes zurückblieben, das mehrmals mit Pentan gewaschen wurde. Im Gegensatz zum luft- und feuchtigkeitsempfindlichen (I), war das Produkt recht unempfindlich und reduzierte AgNO_3 -Lösung nur sehr langsam. Das Produkt zersetzt sich ab etwa 100° . Die Analyse (Gef.: B, 2.89; Mn, 15.84; S, 8.54. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BMnN}_2\text{O}_7\text{S}$ ber.: B, 3.02; Mn, 15.34; S, 8.95 %) spricht für eine Umsetzung im Molverhältnis 1:1.

Bis(dimethylamino)bor-mangantetracarbonyl-triphenylphosphin

(a) Aus $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B-Mn}(\text{CO})_5$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. (I) (122.8 mg, 0.42 mMol) und 109 mg $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ reagierten, mit 50 ml Benzol versetzt, beim Raumtemperatur nicht. Bei 70° trat rasch Farbaufhellung ein. Nach 5 Std. lag eine rein gelbe Lösung vor. Nach weiteren 15 Std. wurde die schwach trübe Lösung filtriert und die Hauptmenge des Benzols im Vakuum verjagt. Dabei schieden sich gelbe Kristalle von (II), Schmp. 125° , aus, die durch Misch-Schmelzpunkt ($124\text{--}125^\circ$) und IR-Spektrum charakterisiert wurden. Ausbeute 80 % d.Th.

(b) Aus $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ und $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. $\text{NaMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wurde wie $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ aus Natriumamalgam und $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Gegenwart von Äther dargestellt. In einem typischen Ansatz wurden 1.86 g $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (4.3 mMol) in 150 ml Äther gelöst und mit 400 g eines 1 proz. Natriumamalgams unter Rühren re-

duziert. Nach Entfernung des überschüssigen Amalgams wurde das Na-Salz mit 4.3 mMol Bis(dimethylamino)borchlorid innerhalb von 2 Stdn. umgesetzt. Es resultierte eine gelbe Lösung über einem fast farblosen Niederschlag. Von NaCl wurde abgefrittet und dem Filtrat der grösste Teil des Lösungsmittels entzogen. In der Kälte kristallisierten 1.73 g (II), Schmp. 125°, aus. Die Ausbeute bei verschiedenen Ansätzen lag stets zwischen 70 und 80 % d.Th. (Gef.: B, 1.95; Mn, 10.18; N, 5.23; P, 5.71; Mol.-Gew., 530. C₂₂H₂₇BMnN₂O₄P ber.: B, 2.05; Mn, 10.40; N, 5.30; P, 5.86 %; Mol.-Gew., 528.1.)

Reaktion von [(CH₃)₂N]₂B-Mn(CO)₄P(C₆H₅)₃ mit Brom

(II) (0.5 g) wurde in 50 ml Äther gelöst und unter Rühren mit einem geringen Überschuss an ätherischer Bromlösung versetzt. Nach 1 Std. trennte man 0.45 g BrMn(CO)₄P(C₆H₅)₃ (88.5 % d.Th., Gef.: Br, 16.23; Mn, 10.24. C₂₂H₁₅BrMnO₄P ber.: Br, 15.69; Mn, 10.79 %) ab. Das nach Abziehen des Äthers vom Filtrat erhaltene, feuchtigkeitsempfindliche Öl erwies sich als Bis(dimethylamino)borbromid. (Gef.: B, 6.14; Br, 43.63. C₄H₁₂BBN₂ ber.: B, 6.06; Br, 44.73 %.)

Dimethylamin-Triphenylphosphin-tetracarbonylmangan-bordichlorid

(II) (2.50 g) gelöst in 100 ml Äther wurde unter Rühren mit überschüssigem HCl (25 mMol), gelöst in Äther, versetzt. Es fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus. Nach 24 Std. wurde abgefrittet, wobei nach Waschen mit Tetrahydrofuran 370 mg Dimethylammoniumchlorid (Gef.: Cl, 43.50. C₂H₅ClN ber.: Cl, 43.48 %) anfielen. Entfernung der Lösungsmittel vom Filtrat lieferte ein hellgelbes Pulver, das mehrmals mit Pentan gewaschen wurde. Versuche, dieses Produkt umzukristallisieren, verliefen erfolglos. Ausbeute 2.5 g (CH₃)₂NH·Cl₂B-Mn(CO)₄P(C₆H₅)₃. (98.4 % d.Th. Gef.: B, 1.91; Cl, 11.58; Mn, 9.15; N, 2.29. C₂₄H₂₂BCl₂MnNO₄P ber.: B, 1.94; Cl, 12.75; Mn, 9.88; N, 2.51 %.)

DANK

Unser Dank gilt Herrn Prof. E. WIBERG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Fonds der chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Der Ethyl Corp., Ferndale, Michigan, danken wir herzlich für eine grosszügige Spende von Mangancarbonyl. Herr R. SCHWERTHÖFFER half geschickt bei den Experimenten, wofür ihm auch hier gedankt sei.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Darstellung einiger Verbindungen mit Bor-Mangan-Bindung berichtet, die sich vom Mangancarbonyl ableiten. Einige ihrer chemischen Eigenschaften werden beschrieben. Aus der ¹¹B-kernresonanzspektroskopischen Untersuchung wird eine Rückbindung von Metall-*d*-Elektronen zum Boratom abgeleitet.

SUMMARY

The preparation of some compounds containing a boron to manganese bond is reported. They are derivatives of manganese carbonyl. Some of their chemical properties are described. ¹¹B NMR studies lead to the tentative suggestion that back-bonding of metal *d* electrons to the trigonal planar boron atom is indicated.

LITERATUR

- 1 J. GOUBEAU, *Advan. Chem. Ser.*, 42 (1964) 32.
- 2 T. CHIBA, *J. Phys. Soc. Japan*, 13 (1958) 860.
- 3 W. G. LAURITH UND W. S. KOSKI, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3179.
- 4 H. NÖTH UND W. SCHRÄGLE, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2218.
- 5 H. NÖTH UND W. SCHRÄGLE, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2374.
- 6 G. F. HENNION, P. A. MCCUSKER, E. C. ASHBY UND A. J. RUTKOWSKI, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5190; H. C. BROWN UND G. ZWEIFEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1241.
- 7 H. NÖTH UND G. HÖLLERER, unveröffentlichte Versuche.
- 8 H. NÖTH UND K. H. HERMANNSDÖRFER, unveröffentlichte Versuche.
- 9 H. NÖTH UND G. HÖLLERER, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 718.
- 10 H. NÖTH UND K. H. HERMANNSDÖRFER, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 377.
- 11 E. WIBERG, *Naturwissenschaften*, 35 (1948) 182.
- 12 A. G. MASSEY UND N. R. THOMPSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 175.
- 13 H. NÖTH UND W. MEISTER, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 509.
- 14 E. W. ABEL, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1501.
- 15 F. A. COTTON UND G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience, London, 1962, S. 633.
- 16 H. NÖTH, W. MEISTER UND H. SCHICK, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 401.
- 17 H. NÖTH UND S. LUKAS, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1505.
- 18 H. NÖTH UND W. MEISTER, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 714.
- 19 H. NÖTH UND P. FRITZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 322 (1963) 297.
- 20 H. NÖTH UND P. FRITZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 324 (1963) 270.
- 21 H. NÖTH UND P. SCHWEIZER, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 969.
- 22 W. HIEBER UND W. FREYER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 1765.
- 23 E. ABEL, *Quart. Rev.*, 17 (1963) 133.
- 24 W. HIEBER, W. BECK UND A. ZEITLER, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 364.
- 25 J. BIGORGNE UND A. ZELWER, *Bull. Soc. Chim. France*, (1960) 1986.
- 26 H. A. SKINNER UND N. B. SMITH, *J. Chem. Soc.*, (1954) 2324, 3930.