

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS

XCIII *. TRICARBONYLCHROMKOMPLEXE VON BENZODIAZABOROLEN, PHENYLBORANEN UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

RICHARD GOETZE und HEINRICH NÖTH *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, 8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. September 1977)

Summary

Tricarbonylchromium complexes of a number of benzodiazaboroles and phenyl boranes were prepared. NMR data show that the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ group is exclusively fixed to the benzo and phenyl rings, respectively. ^{11}B chemical shifts are discussed in terms of chromium d orbital interaction with the π_1^* orbital of the ring systems. Mass spectra indicate a stronger bonding of chromium to the phenyl than to the benzo rings.

Zusammenfassung

Tricarbonylchromkomplexe einer Anzahl von Benzodiazaborolen und Phenylboranen wurden dargestellt. In diesen liegt die $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Gruppe ausschliesslich am Benzo- bzw. Phenylring gebunden vor, wie NMR-Spektren zeigen. Die Wechselwirkung von d -Orbitalen des Chroms mit dem π_1^* -Orbital der Ringsysteme lässt sich zur Interpretation der ^{11}B -chemischen Verschiebungen heranziehen. Massenspektren legen eine stärkere Bindung des Chroms an den Phenyl- im Vergleich zum Benzo-Ring nahe.

Einleitung

Aromatentricarbonylchromkomplexe eignen sich hervorragend zur Untersuchung von Substituenteneffekten am Aromatenligand, da die Valenzschwingungen der CO-Gruppen und die ^1H -NMR-Signale auf Änderungen der elektronischen Struktur empfindlich ansprechen. Zudem sind Verbindungen dieses Typs relativ inert und leicht darstellbar. Die Fülle des bereits zur Verfügung stehende

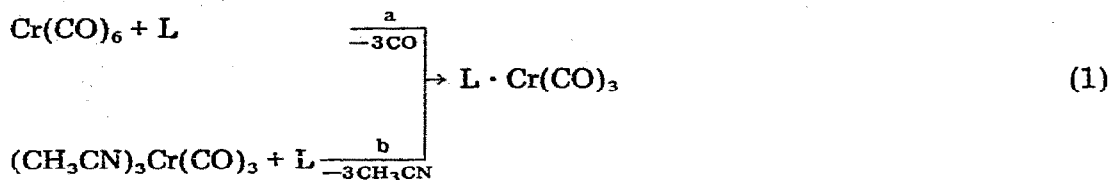
* XCII. Mitteil. siehe Ref. 1.

Vergleichsmaterials — als Standard dient Benzoltricarbonylchrom — ist beträchtlich [2].

Durch Einführung einer Diphenylborylgruppe in Benzoltricarbonylchrom fließt weniger Elektronendichte vom h^6 -Benzolliganden zur $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe [3], da das p_z -Orbital des Bors mit der π -Elektronenwolke dieser Liganden in Wechselwirkung steht. Die π -Elektronenakzeptorfähigkeit des Bors lässt sich bekanntlich durch induktive und mesomere Effekte steuern und es war daher naheliegend, den Einfluss verschiedenartiger Borylgruppen auf die π -Donor-Akzeptor-Fähigkeit π -komplex gebundener Liganden zu untersuchen, zumal sich Vergleiche mit borylsubstituierten Ferrocenen [4,6,7] und Cymantrenen [4–6] anbieten. Darüber hinaus untersuchten wir eine Reihe von Dihydro-1*H*-benzozaborolen als 6π -Elektronendonatoren für die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe, um Informationen über die relative π -Basizität dieser Heterocyklen zu erhalten.

Darstellung

Seit der ersten Synthese von Benzol-tricarbonylchrom vor 20 Jahren durch Fischer und Öfele [8] wurde eine Fülle von Darstellungsmethoden für Aromaten-tricarbonyl-Verbindungen der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram erarbeitet. Für unsere Zwecke eignete sich im wesentlichen die "thermische Methode" nach Gl. 1a sowie die Acetonitrilsubstitution [9] nach Gl. 1b.



Der Tabelle 1 entnimmt man die eingesetzten Liganden, die nach der betreffenden Methode erzielten Ausbeuten sowie Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen.

Die Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nach Gl. 1a in siedendem Dibutylether oder Isooctan mit den Liganden lieferten meist bessere Ausbeuten an den Tricarbonylchromkomplexen als die Methode 1b. Der günstigste Temperaturbereich für die thermischen Reaktionen liegt zwischen 150 und 165°C: unter 150°C verläuft die Umsetzung zu langsam, über 165°C gewinnt die Zersetzung der gebildeten Komplexe die Oberhand. Damit ist es aber nicht möglich, $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Komplexe von Liganden darzustellen, die unter den Reaktionsbedingungen instabil sind. Dies gilt etwa für das 2-Dimethylamino-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-benzodiazaborol [10], das sehr leicht unter Dimethylaminabspaltung zum entsprechenden benzannellierten Borazin-Derivat kondensiert [11]. Diese Kondensation erfolgt auch unter den Bedingungen der Reaktion nach Gl. 1a, jedoch liess sich das Gemisch der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -haltigen Produkte nicht in die reinen Komponenten auftrennen.

Ebenso lieferten Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit 2-Phenyl-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-benzodiazaborol bzw. dessen 1,3-Dimethylderivat nach Gl. 1a gemäss IR- und NMR-Spektren Gemische von Benzo- und Phenyl- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen, da die Selektivität der Reaktion bei diesen Bedingungen gering ist und offensichtlich noch nicht durch $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Übertragung das thermodynamisch stabilere

TABELLE 1

TRICARBONYLCHROM-KOMPLEXE VON BENZOAZABOROLEN, PHENYLBORANEN UND VERWANDTEN VERBINDUNGEN

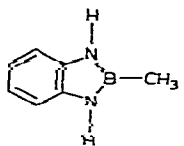
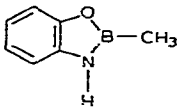
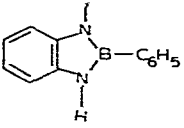
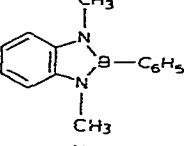
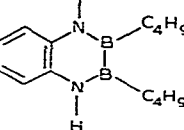
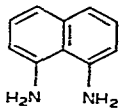
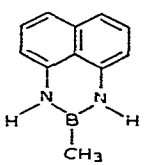
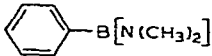
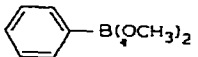
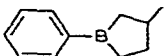
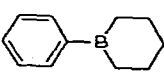
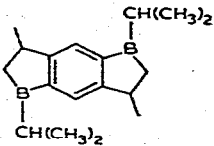
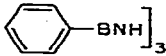
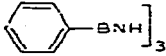
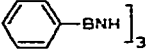
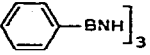
L · Cr(CO) ₃	L	Methode	Ausbeute	Fp. (°C)	Farbe
I		1a	32	207 (Zers.)	Gelb
		1b	13		
II		1a	65	128–130 (Zers.)	Gelb
III		1b	19	185 (Zers.)	Gelb
IV		1b	18	185 (Zers.)	Gelb
V		1a	83	90–94 (Zers.)	Gelb
VI		1a	49	90 (Zers.)	Gelb
VII		1a	53	250 (Zers.)	Orange
VIII		1a	30	95–100	Gelb
IX		1a	68	40–43	Gelb
X		1a	25	57	Gelb
XI		1a	57	74–77	Gelb

TABELLE I (Fortsetzung)

L · Cr(CO) ₃	L	Methode	Ausbeute	Fp. (°C)	Farbe
XII		1a	61	—	Dunkelrotbraun
XIII ^a		1a	34	285—295 (Zers.)	Gelb
XIV ^b		1a	10	—	Gelb

(a) Zusammensetzung  · 3 Cr(CO)₃ (b) Zusammensetzung  · 2 Cr(CO)₃ · C₆H₆

Produkt entsteht. Eine Trennung des Produktgemisches in die reinen Komponenten gelang nicht.

Eine höhere Selektivität wird jedoch mit Tris(acetonitril)-tricarbonylchrom erreicht, wenn man unter den von Werner et al. [9] angegebenen Bedingungen arbeitet. Die beiden 2-Phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzodiazaborole liefern dabei ausschliesslich die Komplexe III und IV mit benzogebundener Cr(CO)₃-Gruppe. Die erzielten Ausbeuten an analysenreinem Produkt waren zwar gering; sie spiegeln die verlustreichen Reinigungsoperationen, nicht aber mangelnde Stabilität der Komplexe wider.

Die beiden *B, B' B''*-Triphenylborazin-Komplexe XIII und XIV zeigen, dass jede der drei Phenylgruppen eine (CO)₃Cr-Einheit binden kann. Einen 1 : 1-Komplex konnten wir jedoch nicht isolieren. Versuche, einen zu VII analogen Komplex aus 1,8-Diaminonaphthalintricarbonylchrom VI durch Umaminierung mit Phenyl-bis(dimethylamino)boran in siedendem Tetrahydrofuran darzustellen, führten zwar zu einer gelben Lösung, deren IR-Spektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich der nach Gl. 1a dargestellten Verbindung VII entsprach, und dies gilt auch für analoge Reaktion mit C₆H₅B(SCH₃)₂ in Toluol, jedoch gelang die Isolierung reiner Verbindungen nicht.

Spektroskopische Untersuchungen

¹H-NMR-Spektren

Die Tricarbonylchrom-Komplexe I—XIV sind in Substanz stabil und mit Ausnahme der Phenylboran-Verbindungen lichtbeständig.

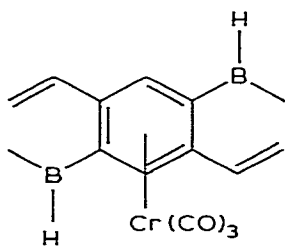
Lösungen in Kohlenwasserstoffen, THF und DMF sind haltbar, jedoch zersetzen sich die Produkte in CHCl₃ oder CH₂Cl₂ langsam. Die Aufnahme von NMR-Spektren in CHCl₃ bzw. CDCl₃ etc. bereitet aber keine Schwierigkeiten.

Die NMR-Daten der Liganden und der (CO)₃Cr-Komplexe enthält die Tabelle 2. Die Hochfeldverschiebung der Aromatenprotonen und zwar des benzannellierten Rings bei den Verbindungen I—V und VII sowie der Phenylgruppe in VIII—XIV belegt eindeutig die Stellung des (CO)₃Cr-Restes. Insbesondere für III und IV scheiden die Isomeren mit *B*-Phenyl-Cr(CO)₃-Struktur eindeutig aus.

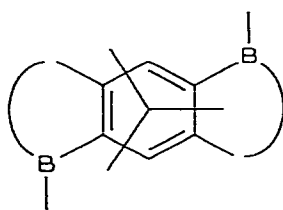
Die Feinstruktur der Protonenresonanzsignale im Bereich der Aromatenprotonen variiert von Verbindung zu Verbindung nicht unbeträchtlich, insbesondere werden die Unterschiede in der Abschirmung der *o*-, *m*- und *p*-Protonen in den π -Komplexen merklich grösser. Eine völlig zweifelsfreie Zuordnung ist jedoch nur bei X für das Signal bei δ 5.08 ppm möglich, das beim Einstrahlen der ^{11}B -Resonanzfrequenz aufschärft und somit von den *o*-Protonen herrührt. Man kann daher annehmen, dass bei den h^6 -Liganden das ^1H -NMR-Signal bei tiefstem Feld den *o*-Protonen auch in den Verbindungen VIII, IX, XI und XIII entspricht, obwohl der strenge Beleg hierfür aussteht. In dieser Hinsicht entsprechen die Phenylborankomplexe den Borylcymantrenen, deren Protonen in Nachbarstellung zur Borylgruppe (2,5-Stellung) schlechter abgeschirmt sind als jene in 3,4-Stellung. Das Umgekehrte trifft jedoch für die Borylferrocene zu [4,5].

Bei den benzoannellierten Komplexen beobachtet man zwei hochfeldverschobene Signalgruppen, die im Vergleich mit dem freien Liganden stärker getrennt sind. Bei den freien Liganden der Komplexe I, II und IV kann man zwischen den beiden nichtäquivalenten Ringprotonen nicht unterscheiden, bei IV überlagern dabei etwas die Phenylprotonen, die allerdings bei höherem Feld ihr Signalmaximum haben. Eine Zuordnung der Arylprotonensignale bei den entsprechenden Komplexen ist jedoch ohne ausführliche Analyse nicht möglich. Bei V findet hingegen keine Signalaufspaltung statt.

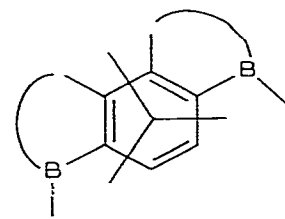
Während der Ligand von XII erwartungsgemäss nur ein einziges, scharfes Protonenresonanzsignal im Arylbereich liefert, wurden für das destillierbare, flüssige XII drei ^1H -NMR-Signale beobachtet. Messungen bei 60 und 100 MHz scheiden Kopplungen aus. Zwischen 40 und 80°C wandern die beiden äusseren der drei Signale aufeinander zu. Der Abstand verringert sich in dem genannten Temperaturbereich von 0.50 auf 0.44 ppm. Da Rotationsisomere wenig wahrscheinlich sind, könnten die drei Signale Konformere bzw. Strukturisomere anzeigen. Letzteres scheint möglich, da die Darstellung und Reinigung von XII bei relativ hoher Temperatur erfolgt. Als Strukturisomeres zu XII käme XV in Frage, während für ein Dehydroborierungsprodukt XVI aus den IR-Daten keine Anzeichen vorliegen. Hinzuzufügen ist, dass nur ein einziges ^{11}B -NMR-Signal für XII auftritt sowie drei CO-Banden im IR-Spektrum, so dass diese Evidenz gegen



(XVI)



(XII)



(XV)

ein Produktgemisch spricht. Somit ist z.Zt. keine befriedigende Erklärung für das Protonenresonanzspektrum zu geben.

Da die NMR-Spektren von Liganden und Komplexen aus Löslichkeitsgründen in verschiedenen Lösungsmitteln registriert wurden, muss ein Vergleich der δ -Werte für die CH_3N - und CH_3B -Protonen unterbleiben.

TABELLE 2

KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE DATEN DER CHROMTRICARBONYLKOMPLEXE UND IHRER LIGANDEN (L') (Standards: TMS intern, BF₃ · O(C₂H₅)₂ extern. Positives Vorzeichen: Signal feildab vom Standard) SOWIE ν (CO)-FREQUENZEN (in Benzol oder Cyclohexan)

Ver- bind- ung	¹¹ B-NMR		¹ H-NMR		Weitere Daten		IR ν (CO) (cm ⁻¹)	Lösungs- mittel
	δ (¹¹ B) (ppm)	Δ (¹¹ B) (ppm)	δ (¹ H) (ppm)	Aryl	NR	BR		
I	33.7	3.0	6.1, 5.25 ^a			0.53	1950s, 1868s, 1808w	DMF
I'	30.7		6.86 ^a			0.56		CH ₂ Cl ₂
II	36.0	1.6	5.3, 4.79, 4.28 ^a			0.31	1058s, 1879s, 1820w	C ₆ H ₆
II'	34.4		7.0 ^a			0.66		CH ₂ Cl ₂
III	31.7	3.1	6.25, 5.38 ^a			7.51	1951s, 1870s, 1821w	DMF
III'	28.6		7.8, 7.45 ^{a,e}			7.0 ^{a,e}		CH ₂ Cl ₂
IV	32.8	3.4	4.97, 4.47 ^a		2.56	7.27, 7.16	1960s, 1884m, 1872w	CH ₂ Cl ₂ C ₆ D ₆
IV'	29.4		7.47 ^a			7.04		CH ₂ Cl ₂
V	49.6	2.0	4.56 ^a		6.37	1.33/0.93 ^a	1955s, 1879s, 1807w	CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂
V'	47.6		6.82 ^a		7.42	1/4/0.96 ^a	1952s, 1877s, 1808w	CH ₂ Cl ₂ DMF
VII	33.0	1.5	6.97, 6.43, 3.5			0.3		
VII'	31.5		6.97 6.22			0.25		CH ₂ Cl ₂
VIII	31.6	-1.6	5.41		2.78		1975s, 1907s, 1872w	CDCl ₃

δ (¹³C(NH₃))
34.1 ± 0.5 ppm

VIII'	33.2				7.23	2.6			$J(\text{CH}) 135 \pm 1 \text{ Hz}$	
IX	26.1	CH_2Cl_2 C_6H_6		5.27, 4.7, 4.51					$\delta(\text{H}(\text{OCH}_3)) 3.44$	1981s, 1912s 1878w C_6H_6
IX'	28.6	CH_2Cl_2	-2.5	7.66, 7.28					$\delta(\text{H}(\text{OCH}_3)) 3.59$	C_6D_6
X	79.8	C_6H_6		5.08, 4.85, 4.34					$\delta(\text{H} : \text{CH}_3) 1.08,$ $J(\text{CH}_3-\text{H}) 5.5 \text{ Hz}$	1985s, 1922s, 1912(sch) C_6H_6
X'	84.4	C_6D_6	-4.6	7.84, 7.33					$\delta(\text{H} : \text{CH}_2) 2.2-0.75$ $\delta(\text{H} : \text{CH}_3) 1.3,$ $J(\text{CH}_3-\text{H}) 5 \text{ Hz}$	C_6D_6
XI	73.2	C_6H_6		5.25, 4.97, 4.34				1.6, 1.27 ^a		1986s, 1922s, 1918(Sch) C_6H_6
XI'	77.4	C_6D_6	-4.2	7.75, 7.25				1.6		C_6D_6
XII	73.2	C_6H_6		5.76, 5.57, 5.25				2.74 (H_a), Multiplett 1.65 (CH_3 und CH_2) ^a		C_6H_6
XII'	77.4	C_6D_6	-4.2	7.05 (Singulett)				1.08 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$) 3.26 ($\text{H}_a, J(\text{CH}_3-\text{H}_4) 7 \text{ Hz},$ $J_{\text{H}_a, \text{CH}_2\text{H}_9} 3.5 \text{ Hz}$) 1.72 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}, J(\text{H}_3\text{CCH}) 4$ Hz) 2.35 CH_3 2.0-1.0 (CH, CH_2)		1947s, 1917s, 1905w C_6D_6
XIII	34.3	THF		5.98, 5.55 ^a	6.2					1970s, 1899s, 1849w THF
XIII'	33.6	THF	0.7	7.95, 7.38 ^a	6.4					THF
XIV	32.0	C_6D_6 bei 80°C	1.6	7.15, 5.5, 5.04, 4.6	6.4					1970s, 1899s, 1810w C_6D_6

¹¹B-NMR-Spektren

Nach den Koordinationsverschiebungen $\Delta(^{11}\text{B})$ gehören die hier untersuchten Komplexe eindeutig zwei Kategorien an: bei den benzoannellierten Systemen resultiert ein Abschirmungsverlust, bei den Phenylboran-Typen ein Abschirmungsgewinn.

Die Hochfeldverschiebung des ¹¹B-NMR-Signals bei den Verbindungen VIII–XIV von 1.6–4.6 ppm kann mehrere Ursachen haben. Da $\delta(^{11}\text{B})$ vor allem auf die π -Ladungsdichte am Bor anspricht [12], könnte der Abschirmungsgewinn eine Erhöhung der Ladungsdichte bedeuten. Dieser liesse sich durch verstärkte π -Rückbindung über den Stickstoff oder Sauerstoff für VIII und IX zwar leicht erklären, weniger gut jedoch für die Borazinderivate und nicht mehr bei den Komplexen X und XI, es sei denn, man nimmt eine Stärkung der π -B–C(Phenyl)-Bindung an. Dann sollte aber der Phenylrest ein sehr viel schlechterer π -Donor als etwa Benzol oder Toluol sein. Auf Grund der CO-Valenzbanden sind X und XI in der Tat etwas schlechtere Elektronenlieferanten als Toluol, so dass der B–C- π -Bindung, zumindest ein Anteil an der besseren Abschirmung des Bors zuzukommen scheint. Im Einklang damit stünde, dass die Koordinationsverschiebung bei diesen beiden Verbindungen grösser ist als bei VIII und IX, Verbindungen mit den π -Donorsubstituenten $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ und CH_3O .

Darüber hinaus kann die Hochfeldverschiebung auch auf die Störung des aromatischen Ringstroms durch die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppierung zurückgehen, da bekanntlich die direkt Ring-gebundenen Atome eine Hochfeldverschiebung ihrer Resonanzsignale erfahren. Dies gilt ausser für die Protonen [13–15] auch für Kohlenstoff [16] und Fluor [17].

Diskutiert sei schliesslich eine dritte Interpretationsmöglichkeit. Nach Symmetriekriterien sind die drei energetisch am tiefsten liegenden unbesetzten π -Orbitale des Dimethylphenylborans zur Überlappung mit einem Chrom-*d*-Orbital geeignet (vgl. Fig. 1).

Von diesen haben aber nur π_1^* und π_3^* am Bor einen Koeffizienten hinreichender Grösse, so dass bei Vorliegen eines Rückbindungsmechanismus nur π_1^* und π_3^* die Elektronendichte am Bor erhöht. Aus energetischen Gründen kommt dafür aber nur das π_1^* -Orbital in Frage. Die grössere Hochfeldverschiebung des ¹¹B-NMR-Signals von X–XII lässt sich mit Hilfe dieses Modells zwanglos deuten, während der geringere $\Delta(^{11}\text{B})$ -Wert von VIII und IX sowie von XIII und XIV mit der Wechselwirkung des Bor- p_z -Orbitals mit n_{O} - und n_{N} -Orbitalen erklärt werden kann.

Überlegungen dieser Art wurden bereits für Ferrocenylcarbenium-Ionen [18–20] und Borylferrocene [4] durchgeführt. Für erstere wurde eine nicht-

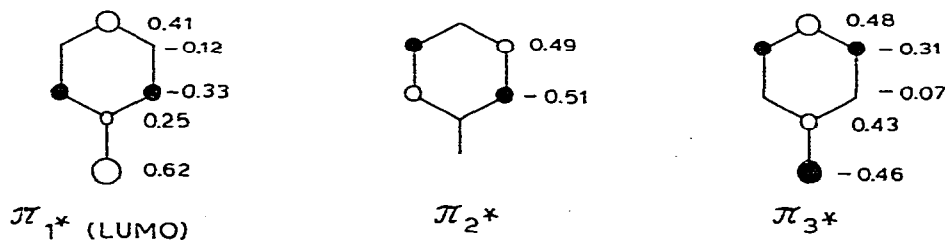


Fig. 1. Die drei tiefsten, unbesetzten Molekülorbitale des Dimethylphenylborans vom π -Typ.

planare Geometrie des $C_5H_4CR_2$ -Liganden mit *exo*-cyclischem sp^2 -Kohlenstoff beobachtet [21] jedoch auf Grund des $Fe-C(exo)$ -Abstands (271 pm) gegen eine $Fe-C$ -Wechselwirkung entschieden [18]. ^{13}C -NMR-Daten für Borylferrocene legen aber nahe, dass hier andere Bindungsverhältnisse als bei den isoelektronischen Ferrocenylcarbonium-Ionen vorliegen. Ein Röntgenstrukturanalyse eines der Tricarbonylphenylboran-Komplexe und ein Vergleich mit der Struktur des freien Liganden wäre daher wünschenswert*.

Bei den Benzo-Komplexen I–VI und VIII findet man $\Delta(^{11}B)$ -Werte, die einen Abschirmungsverlust anzeigen. Da durch die Bindung des $(CO)_3Cr$ -Restes Elektronendichte aus dem 6π -System zum Metall abfließt, wird diese z.T. aus dem Diazaborol-Teil des Moleküls nachgeliefert, und entsprechend der Verarmung des Bors an π -Elektronendichte verschiebt sich dessen Resonanzsignal zu tieferem Feld. Dieser Effekt dominiert ersichtlicherweise über einen möglichen Ringstromeffekt, der, wie etwa $\delta(^1H)$ für das Aldehydproton in Benzaldehydtricarbonylchrom lehrt, eine zwar geringe, aber deutliche Hochfeldverschiebung verursacht.

IR-Spektren

Die Verschiebungen von Frequenzen der CO-Banden von Metallcarbonylen dienen seit langem schon zur Beurteilung der Elektronendonator–Akzeptor-Eigenschaften der Liganden [22–25]. Die für die Komplexe I–XIV beobachteten IR-Banden im CO-Bereich enthält Tab. 2. Mit einer Ausnahme wurden stets drei Banden beobachtet, d.h. die lokale C_{3v} -Symmetrie [26] des $Cr(CO)_3$ -Restes ist aufgehoben [27].

Bezogen auf Benzoltricarbonylchrom erfolgt bei den Benzoazaborol-Komplexen I–V eine beträchtliche Verschiebung der CO-Banden zu kleineren Wellenzahlen; dementsprechend sind diese Liganden wesentlich bessere Elektronen-Donatoren als Benzol. Dem Vergleich der Liganden *o*-Bis(dimethylamino)benzol mit Benzo-1*H*-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborol entnimmt man, dass die π -Basizität des Diazaborol-Komplexes etwas geringer als die des Diamin-Komplexes ist. Da die Elektronegativität des Kohlenstoffs grösser als jene des Bors ist, könnte das Bor die π -Basizität des Liganden zwar induktiv erhöhen, wegen der $B-N-\pi$ -Wechselwirkung wird diese aber wieder vermindert. Dennoch scheint der induktive Effekt zu überwiegen, wie man dem Vergleich von VI mit VII entnimmt.

Ungleich weniger π -basisch sind die untersuchten Phenylborane. Danach sind *B*-Phenyl-2-methylborolan und *B*-Phenyl-borinan weniger π -basisch als Benzol und Toluol und etwa dem Methylphenylketon vergleichbar. Die π -Donorfunktion von Bis(dimethylamino)- bzw. Bis(methoxy)phenylboran ist jedoch deutlich grösser als die der beiden oben genannten Borane. Noch stärker ausgeprägt ist sie beim Triphenylborazin.

Der Gang der CO-Frequenzen ist mit der bei den ^{11}B -NMR-Daten gegebenen Erklärung zur interpretieren. Er ist ein Argument für eine Wechselwirkung der *d*-Bahnfunktionen des Chroms mit den π^* -Orbitalen, insbesondere dem π_1^* -Orbital der C_6B -Gruppierung.

* Modellüberlegungen an einem planaren C_6B -Systemen lassen einen $Cr-B$ -Abstand von 350 pm erwarten, der keiner oder nur einer schwachen direkten Wechselwirkung der *d*-Orbitale des Chroms mit dem p_z -Orbital des Bors entsprechen kann.

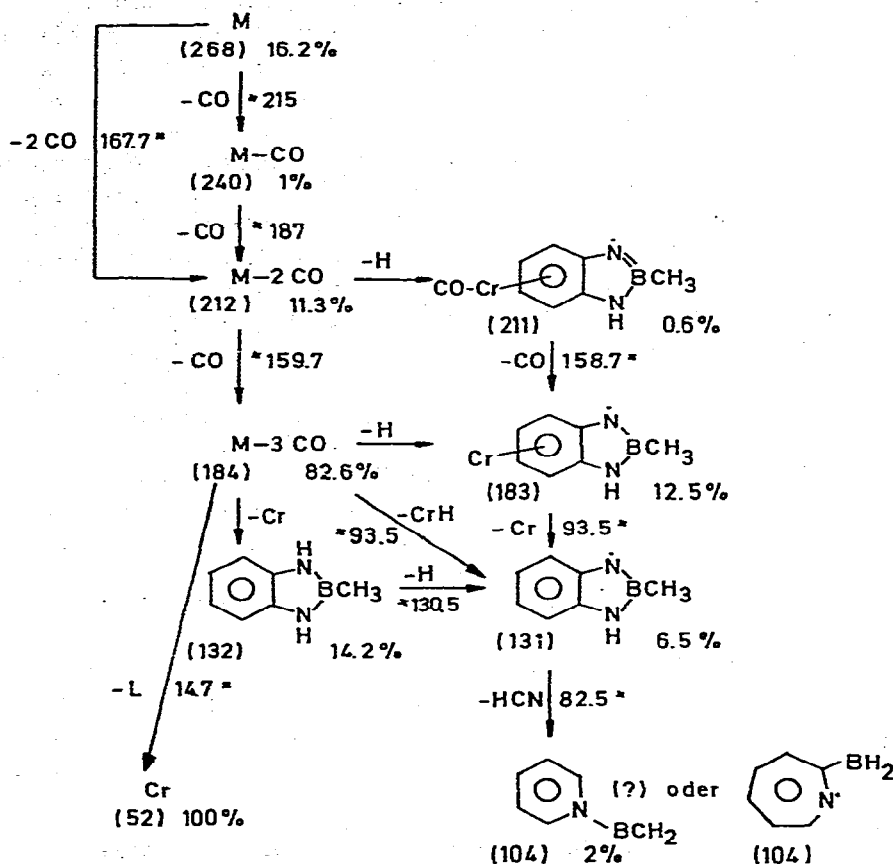
Massenspektrum

Nach J. Müller und P. Göser ist die massenspektrometrische Fragmentierung von Aren(tricarbonyl)chrom-Verbindungen vor allem durch die drei Schritte 2a–2c bestimmt, die im Falle von Benzoltricarbonylchrom Dissoziationsener-



gien von 1.2, 2.0 und 2.4 (± 0.2) eV erfordern [28]. Kompliziertere Verhältnisse liegen bei substituierten Aromatetricarbonylchrom-Verbindungen vor [28,29], Umlagerungsprozesse und Ligandenfragmentierungen gewinnen dann an Gewicht, wenn diese weniger als 2.0 eV an Energie benötigen.

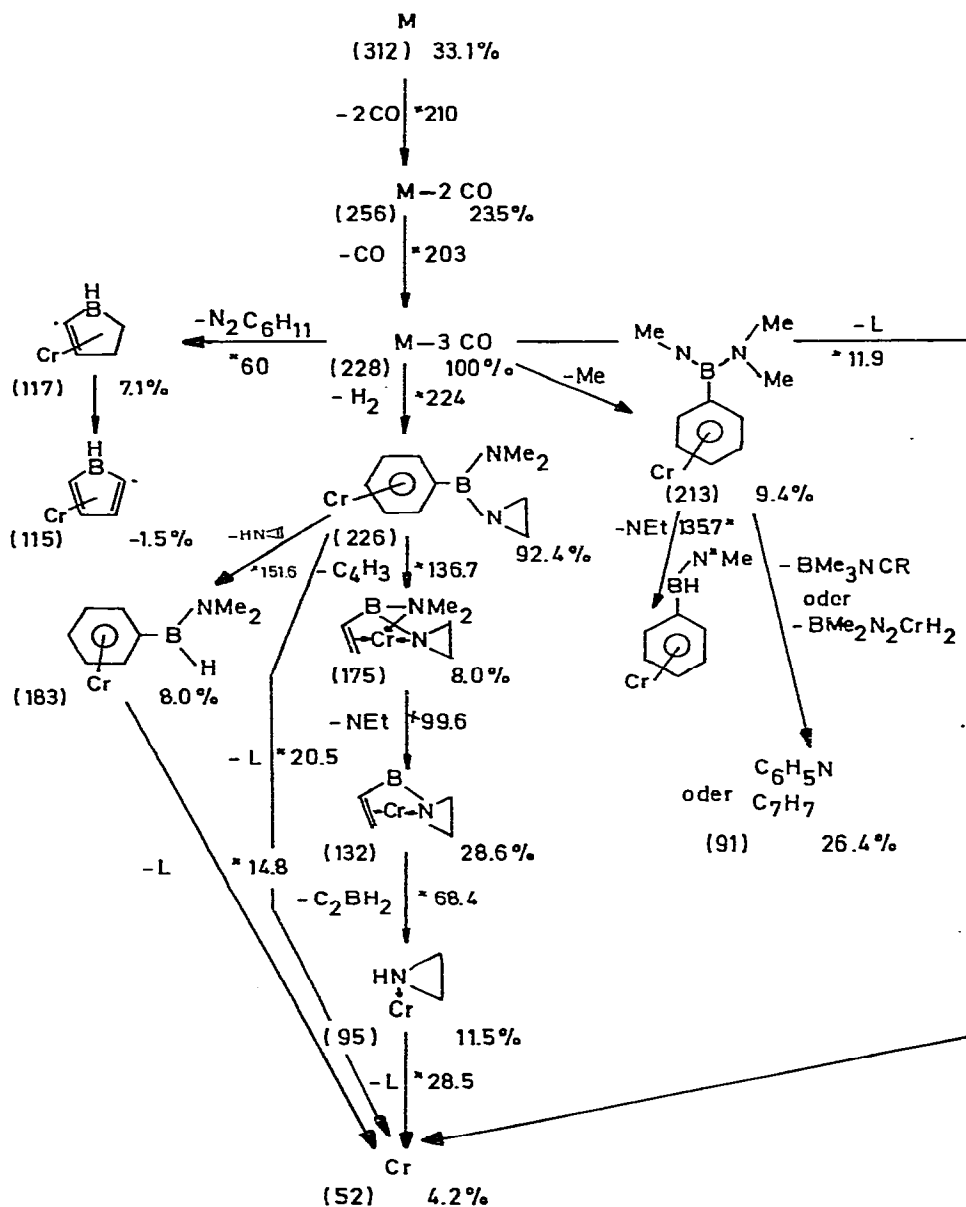
Die massenspektrometrische Untersuchung der hier beschriebenen Komplexe führte zu folgendem, gemeinsamen Fragmentierungsverhalten: (1) bevorzugt werden bei allen Komplexen die Ionen $\text{LCr}(\text{CO})^+$ und LCr^+ gebildet. Bei den Verbindungen I, IX und XII beobachtet man auch $\text{LCr}(\text{CO})_2^+$; (2) die CO-Abspaltung wird bei XIII und IX von der Ablösung des Liganden L bzw. Teilen davon begleitet; (3) Bruchstücke, die das Cr-Atom enthalten, besitzen im Durchschnitt



SCHEMA 1. FRAGMENTIERUNG VON I BEI 70 eV

eine viel höhere Intensität als Fragmentationen ohne Metall. Erwartungsgemäss begünstigt also das Metall die Übernahme der positiven Ladung. Meistens ist daher sogar der Peak Cr^+ das Basissignal.

Beispielhaft seien die Zerfallsmuster von drei Verbindungen, nämlich I, VIII und XI aufgeführt. Die durch metastabile Peaks gesicherten Zerfallswegen sind gesternt gekennzeichnet. Man erkennt, dass der $\text{LCr}(\text{CO})_2^+$ -Peak bei I nur eine sehr geringe Intensität besitzt, und das Ion der Masse 183 wahrscheinlich auf zwei Wegen gebildet wird, wovon einer eindeutig gesichert ist. Die dem freien



SCHEMA 2. FRAGMENTIERUNG VON VIII BEI 70 eV

sondere treten zahlreiche Chrom-haltige Bruchstücke des Liganden auf, und die in Schema 2 vorgeschlagenen Strukturen für diese Bruchstücke basieren darauf, dass sowohl das Bor-Atom wie das Chrom eine elektronische Stabilisierung erfahren. Alternativstrukturen sind selbstverständlich möglich.

Interessant beim Abbau von X, XI und XII ist, dass die Dehydroborierung einen wichtigen Fragmentierungsschritt bildet und bei XII interessante Fragmente auftreten, denen man eine B—C-Doppelbindung zuordnen kann [30].

Die vorliegende Studie zeigt deutlich, dass das 6π -Elektronensystem des Benzols eine ungleich höhere π -Basizität besitzt als das Diazaborol-, Oxaazaborol- oder Diazadiborin-System. Der Grund dafür liegt zum einen in den symmetriegünstigeren Orbitalen des C-Aromatensystems und den energiegünstigeren LUMO's für die Rückbindung vom Metall. Diese Orbitale spielen augenscheinlich auch bei den Phenylboran-Komplexen der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe eine wesentliche Rolle.

Experimentelles

Die Untersuchungen erfolgten unter N_2 -Schutzgas. Die Liganden stellten wir nach Literaturvorschriften [10,31–34] dar. Zur Registrierung der IR-Spektren stand ein Perkin—Elmer IR-Spektrometer 325 zur Verfügung. NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN A60 bzw. HA 100-Gerät aufgenommen. Das mikroanalytische Labor des Instituts führte die Elementaranalysen durch. Trotz WO_3 -Zuschlags lagen die C-Werte entweder wegen zu langsamer Verbrennung oder Borcarbid-Bildung bis zu 3% zu nieder, obwohl NMR- oder massenspektrometrisch keine Verunreinigungen erkannt werden konnten.

Tricarbonyl-(2-methyl-1H-benzo-1,3,2-diazaborol)chrom(0) (I)

(a) In Analogie zur Darstellung von III liefert die Umsetzung von 0.3 g $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{NCCH}_3)_3$ (1.2 mmol) mit 1.5 g Ligand (11.3 mmol) 100 mg I (32%). Schmp. 207°C (Zers.); Verfärbung ab 180°C . Gef.: C, 42.82; H, 3.62; N, 9.54. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BCrN}_2\text{O}_3$ (269.0) ber.: C, 44.65; H, 3.75; N, 10.41%.

(b) 0.62 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (2.8 mmol) und 0.35 g Ligand (2.6 mmol) werden zusammen in 50 ml Dibutylether 15.5 Std. unter Rückfluss erhitzt (Badtemperatur 160 – 170°C). Nach Abkühlen und Abfritten einer Trübung wird der Ether i. Vak. verjagt. Aus dem Rückstand sublimiert man bei 70°C i. Hochvak. unumgesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ab. Der Rückstand wird aus THF/Pentan durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt. Erhalten wurden 90 mg I (13%) in goldgelben Blättchen vom Schmp. 207°C (Zers.). Gef.: C, 41.92; H, 3.50; N, 10.63. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BCrN}_2\text{O}_3$ ber.: C, 44.65; H, 3.75; N, 10.41%.

Tricarbonyl-(2-methyl-1H-benzo-1,3,2-oxaazaborol)chrom (II)

Versuchsführung wie bei Ib. Ansatzgrösse: 1.40 g Chromhexacarbonyl (6.36 mmol) und 0.85 g Ligand (6.39 mmol) in 50 ml Dibutylether 20 Std. gekocht. 1.25 g Rohausbeute. Nach Umkristallisation aus THF/Pentan 1.12 g (65.2% d. Th.), Schmp. 128 – 130°C (Zers.). Gef.: C, 43.83; H, 3.18; N, 5.16. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BCrNO}_4$ (269.0) ber.: C, 44.65; H, 3.00; N, 5.21%.

Tricarbonyl-(2-phenyl-1H-benzo-1,3,2-diazaborol)chrom(0) (III)

Zu 0.90 g $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{NCCH}_3)_3$ [35] (3.5 mmol) und 0.50 g 2-Phenyl-1H-benzo-

1,3,2-diazaborol (2.6 mmol) werden unter Rühren 15 ml wasserfreies Dioxan gegeben. Sofort tritt die orangerote Farbe des Tricarbonyl-dioxan-chrom-Komplexes auf, die langsam schwächer wird. Nach 2 Std. zieht man bei 10^{-3} Torr alles Flüchtige ab. Dann fügt man zum Rückstand 5 ml C_6H_{12} und 5 ml Dioxan, rührt 2 Std., zieht alles Flüchtige ab und wiederholt diese Operation so lange (meist drei- bis viermal) bis keine orangerote Farbe mehr erkennbar ist. Den trockenen Rückstand nimmt man in THF so auf, dass sich gerade alles löst. 3–5 ml Pentan fällen aus der Lösung Zersetzungsprodukte, die abfiltriert werden. Zum Filtrat, das auf $\sim 1/3$ seines Volumens eingeeengt wird, fügt man ~ 30 ml Pentan und stellt die Lösung in den Kühlschrank zum Kristallisieren. Nach Isolieren und Trocknen sublimiert bei $70^\circ C$ in 8 Std. bei 10^{-3} – 10^{-4} Torr nicht umgesetzter Ligand und Ausgangskomplex ab. Der Rückstand liefert beim Lösen in der minimalen THF-Menge und nach Zugabe einiger ml Pentan 160 mg III (19%), Schmp. $185^\circ C$ (Zers.). Gef.: C, 54.79; H, 3.60; N, 8.05. $C_{15}H_{11}BCrN_2O_3$ (330.0) ber.: C, 54.60; H, 3.36; N, 8.49%.

Tricarbonyl(1,3-dimethyl-2-phenyl-1H-benzo-1,3,2-diazaborol)chrom(0) (IV)

Wie bei III werden 0.62 g $(CO)_3Cr(NCCH_3)_3$ (2.3 mmol) mit 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1H-benzo-1,3,2-diazaborol (0.89 g, 4.0 mmol) umgesetzt. Mehrfaches Umlösen aus THF/Pentan liefert 150 mg gelbes, kristallines IV (18%). Die Verbindung verfärbt sich ab $135^\circ C$ und beginnt ab $185^\circ C$ unter Zersetzung zu schmelzen. Gef.: C, 57.00; H, 4.30; N, 7.76. $C_{17}H_{15}BCrN_2O_3$ (358.1) ber.: C, 57.02; H, 4.22; N, 7.82%.

(2,3-Butyl-2H-benzo-1,4-diaza-2,3-diborin)tricarbonylchrom (V)

Wie bei I werden 0.9 g Chromhexacarbonyl (4.1 mmol) und 0.83 g Ligand (3.4 mmol) in 45 ml Dibutylether 21.5 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Produkt wird zweimal aus Toluol/Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 1.06 g (82.5% d.Th.) V vom Schmp. 90 – $94^\circ C$ (Zers.). Gef.: C, 52.07, H, 6.00; N, 7.74. $C_{17}H_{24}B_2Cr_3N_2O_3$ (378.0) ber.: C, 54.02; H, 6.34; N, 7.41%.

Tricarbonyl-(1,8-diaminonaphthalin)chrom(0) (VI)

Wie bei der Darstellung von I nach b werden 2.95 g $Cr(CO)_6$ (13.4 mmol) mit 2.12 g 1,8-Diaminonaphthalin (13.4 mmol) in 60 ml Dibutylether 20 Std. umgesetzt. VI kristallisiert aus THF als 1 : 1-Addukt. Das gebundene THF kann i. Hochvak. durch mehrstündiges Erwärmen auf $50^\circ C$ entfernt werden. Ausbeute: 1.92 g (48%). Gef.: C, 53.69; H, 4.93; N, 7.52. $C_{17}H_{18}CrN_2O_4$ (366.2) ber.: C, 55.72; H, 4.95; N, 7.64%. Gef.: C, 51.27; H, 3.32; N, 9.02. $C_{13}H_{10}CrN_2O_3$ (294.2) ber.: C, 53.07; H, 3.43; N, 9.52%.

Tricarbonyl-(2-methyl-2,3-dihydro-1,3,2-diazaboraphenalen)chrom(0) (VII)

Analog zu I (b) werden 1.58 g $Cr(CO)_6$ (7.2 mmol) und 1.31 g 2-Methyl-2,3-dihydro-1,3,2-diazaboraphenalen (7.2 mmol) in 60 ml Dibutylether 24 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird zunächst tiefrot und nach etwa 8 Std. fällt ein ockerfarbenes Produkt aus. Durch Zugabe von 20 ml Pentan zur Reaktionslösung vervollständigt man die Fällung. Im Hochvak. entfernt man bei $70^\circ C$ $Cr(CO)_6$ und Ligand und isoliert reines VII durch dreimaliges Umlösen des Rückstands aus THF/Pentan. Ausbeute: 0.41–1.1 g gelbes VII (19–53%). VII zeigt

starke Thermochemie. Es verfärbt sich ab 125°C, bei 250°C ist es schwarz, ohne zu schmelzen. Gef.: C, 52.81; H, 3.57; N, 8.64. $C_{14}H_{11}BCrN_2O_3$ (302.0) ber.: C, 55.67; H, 3.67; N, 9.27%.

Tricarbonyl-(bis(dimethylamino)phenylboran)chrom(0) (VIII)

24 stündiges Erhitzen von 2.2 g $Cr(CO)_6$ (10 mmol) mit 3.71 g $C_6H_5B[N(CH_3)_2]_2$ (21.1 mmol) in 50 ml Dibutylether lieferte eine rotgelbe Lösung. Nach Verjagen von Lösungsmittel, Bis(dimethylamino)phenylboran und $Cr(CO)_6$ bei möglichst tiefer Temperatur i. Vak. wird das i. Hochvak. flüchtige VIII in n-Hexan aufgenommen, von der geklärten Lösung das Hexan entfernt und der Rückstand i. Hochvak. bei 60°C sublimiert. Ausbeute: 0.92 g VI (30%) vom Schmp. 95–100°C. Gef.: C, 51.22; H, 5.64; N, 8.16. $C_{13}H_{11}BCrN_2O_3$ (312.1) ber.: C, 50.02; H, 5.49; N, 8.97%.

Tricarbonyl-(phenyl(bismethoxy)boran)chrom (IX)

Wie bei VIII werden 2.2 g Chromhexacarbonyl (10 mmol) und 1.5 g Phenylborsäuredimethylester (10 mmol) in 60 ml Dibutylether 26 Std. unter Rückfluss gekocht. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels von der filtrierten Reaktionslösung verbleibende Rückstand wird bei 120–130°C/10⁻³ Torr einer Kurzwegdestillation unterworfen. Man erhält 1.95 g (68%) tiefgelbes, gegen Sonnenlicht empfindliches Öl, das alsbald auskristallisiert (Schmp. 40–43°C). Gef.: C, 44.82; H, 3.51. $C_{11}H_{11}BCrO_5$ (286.0) ber.: C, 46.19; H, 3.88%.

Tricarbonyl-(1-phenyl-3-methylborolan)chrom(0) (X)

1.04 g $Cr(CO)_6$ (4.7 mmol) und 1.31 g 1-Phenyl-3-methylborolan (8.3 mmol) werden in 50 ml Dibutylether 20 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Klären der Lösung entfernt man alles Flüchtige i. Hochvak. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen, von Unlöslichem abfiltriert. Die eingeengte Lösung stellt man über Nacht in Trockeneis, isoliert den Niederschlag und reinigt durch Sublimation i. Hochvak. bei 60°C. Ausbeute: 355 mg X (25%) vom Schmp. 57°C. Gef.: C, 55.53; H, 5.11. $C_{14}H_{15}BCrO_3$ (294.1) ber.: C, 57.18; H, 5.14%.

Tricarbonyl-(1-phenylborinan)chrom(0) (XI)

Wie vorstehend setzt man 0.93 g 1-Phenylborinan (5.9 mmol) und 1.12 g $Cr(CO)_6$ (5.1 mmol) in 50 ml siedendem Dibutylether um und arbeitet analog auf. Mehrmaliges Umlösen aus Toluol/Pentan liefert 855 mg (57%) VIII vom Schmp. 74–77°C, Sublm. 60–80°C/10⁻⁴ Torr. Gef.: C, 55.86; H, 4.97. $C_{14}H_{15}BCrO_3$ (294.1) ber.: C, 57.18; H, 5.14%.

Tricarbonyl-(3,7-dimethyl-1,5-diisopropyl-1,3,5,6-tetrahydrobenzo-1,2,6,4,5,6',3-dibora)chrom (XII)

Wie bei XI reagierten 1.02 g Chromhexacarbonyl (4.4 mmol) und 1.17 g Ligand (4.4 mmol) in 65 ml Dibutylether. Die Reinigung durch Kurzwegdestillation bei 150–180°C/5 × 10⁻³ Torr lieferte 1.07 g (60.5%) XI. Gef.: C, 62.93; H, 6.95. $C_{21}H_{26}B_2CrO_3$ ber.: C, 62.73; H, 7.02%.

B,B',B''-Triphenylborazintris(chromtricarbonyl) (XIII)

Umsetzung wie bei I. Ansatz: 1.81 g Chromhexacarbonyl (8.22 mmol) und

0.79 g Triphenylborazin (2.56 mmol) in 60 ml Dibutylether, 58 Std. unter Rückfluss erhitzt, mehrfache Umkristallisation aus THF/Pentan; 0.625 g (34%) XIII vom Schmp. 285–295°C (Zers.). Gef.: C, 46.99; H, 2.32; N, 5.74. $C_{27}H_{18}B_3Cr_3N_3O_6$, ber.: C, 45.27; H, 2.53; N, 5.86%.

B,B',B''-Triphenylborazin-bis(tricarbonylchrom) (XIV)

Wie bei XIII werden 0.55 g $Cr(CO)_6$ und 0.77 g Ligand (je 2.5 mmol) in Dibutylether 19.5 Std. unter Rückfluss gekocht. Zweimaliges Umlösen aus Benzol lieferte 135 mg XIV (10%). Gef.: C, 53.67; H, 3.97; N, 6.19. $C_{24}H_{18}B_3Cr_2N_3O_6 \cdot C_6H_6$ (659.0) ber.: C, 54.68; H, 4.08; N, 6.38%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Doz. Dr. R. Köster danken wir für die Überlassung des VII-Liganden. Frau R. Ullman gilt unser Dank für die sorgfältige Mithilfe bei den Experimenten, Herrn Dr. H. Fusstetter und Herrn Dr. B. Wrackmeyer sowie Frau G. Ziegler für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, Frau D. Ewald sowie Herrn Dr. H. Bachhuber für das Registrieren der Massenspektren und Frau G. Hanatschek für IR-Spektren.

Literatur

- 1 H.-O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) 17.
- 2 M. Dub, *Organometallic Compounds*, Springer Verlag, Berlin, Vol. 1, 1966 S. 69 ff; Ergänzungsband 109, 1975.
- 3 J. Deberitz, K. Dirscherl und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2783.
- 4 W. Ruf, Th. Renk und W. Siebert, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1028.
- 5 Th. Renk, W. Ruf und W. Siebert, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 1.
- 6 J. Febler, W. Ruf und W. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 422 (1976) 39.
- 7 J.C. Kotz und E.W. Post, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1661.
- 8 E.O. Fischer und K. Öfele, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2532.
- 9 H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, *Chem. Ber.*, 102 (1965) 95.
- 10 R. Goetze und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3247.
- 11 H. Beyer, K. Niedenzu und J.W. Dawson, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 4701 und die dort zitierte Literatur.
- 12 J. Kröner, D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch. B*, 28 (1973) 416.
- 13 H.P. Fritz und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.* 7 (1967) 427.
- 14 J.T. Price und T.S. Sorensen, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 515.
- 15 A. Mangini und F. Taddei, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 8.
- 16 G.M. Bodmer und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 360.
- 17 V.S. Khandrakarova, S.P. Gubin und B.A. Kvasov, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 509.
- 18 J.H. Richards und E.A. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3484.
- 19 T.G. Taylor, W. Hanstein, H.J. Bervin, N.A. Clinton und R.S. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5715.
- 20 R. Gleiter und R. Seeger, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1217.
- 21 S. Lungan, M. Kapon, M. Cais und F.H. Herbststein, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 1104; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 1025.
- 22 R.D. Fischer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165.
- 23 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974, S. 647 ff.
- 24 R. Hoffmann, J.M. Howell und A.R. Rossi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2484.
- 25 M. Eliañ, M.M.L. Chen, D.M.P. Mingos und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1148.
- 26 F.A. Cotton, A.D. Liehr und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1 (1955) 175.
- 27 G. Davidson und E.M. Riley, *Spectrochim. Acta A*, 27 (1971) 1649.
- 28 J. Müller und P. Göser, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3314.
- 29 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3128.
- 30 Details zur Fragmentierung sind der Dissertation R. Goetze, Universität München, 1976, zu entnehmen.
- 31 N.N. Greenwood und J.C. Wright, *J. Chem. Soc.*, (1965) 448.
- 32 W. Gerard, M.F. Lappert und B. Mountfield, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1529.
- 33 W.L. Ruigh, *Angew. Chem.*, 69 (1967) 688.
- 34 H. Nöth und P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 322 (1963) 304.
- 35 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Angl, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 434.