

DIBORAETHENVERBINDUNGEN ALS LIGANDEN IN METALLKOMPLEXEN

IX *. SYNTHESE UND KOMPLEXIERUNG VON DERIVATEN DES Δ^4 -1,2-DIAZA-3,6-DIBORINS. STRUKTUREN DES 4,5-DIETHYL-3,6-DIMETHYL-1,2-DIAZA-3,6-DIBORINS UND DES ENTSPRECHENDEN TRICARBONYLCHROM-KOMPLEXES

WALTER SIEBERT **, ROLAND FULL, HANS SCHMIDT,

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, 3550 Marburg (B.R.D.)

JOACHIM VON SEYERL, MECHTHILD HALSTENBERG und GOTTFRIED HUTTNER **

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz, 7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 16. Oktober 1979)

Summary

Reactions of 3,4-diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolene (I) with hydrazines lead to 1,2-diaza-3,6-diborin (IIa) and its methyl (IIb) and dimethyl (IIc) derivatives. Their constitution follows from spectroscopic data. The X-ray structure analysis of IIa proves the planar arrangement of the ring atoms with the distances N–N 139.1, B–N 138.7, B–C 156.1 and C–C 137.1 pm. The compound crystallizes in space group *Pnma* with *a* 917(1), *b* 1680(3), *c* 668(1) pm and four molecules in the unit cell.

Diazadiborins (II), which are isoelectronic and isosteric with benzene and borazine, react with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ yielding red tricarbonylchromium complexes (III). As in hexaethylborazinetricarbonylchromium the metal–ring atom distances in IIIa are different: Cr–N 214.5(10), Cr–C 230(1), Cr–B 236(1) pm. The N–N and C–C distances are slightly changed, for B–C a shortening to 1.52(1) and for B–N a lengthening to 143(2) pm is found. IIIa crystallizes in space group *Pbca* with *Z* = 8 and *a* 1312.4(7), *b* 1617.7(9) and *c* 1421.4(8) pm.

* Für VIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Dr.-Ing. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

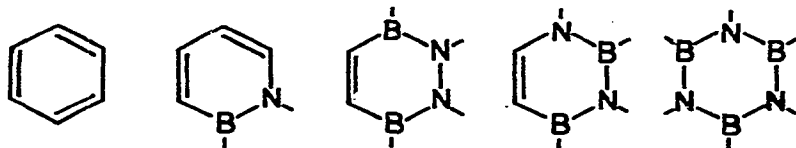
Zusammenfassung

Umsetzung von 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen (I) mit Hydrazinen führen zu 1,2-Diaza-3,6-diborin-Verbindungen (II), deren Konstitution aus den spektroskopischen Daten hervorgeht. Die Röntgenstrukturanalyse von IIa beweist die planare Anordnung der Ringatome mit den Abständen N—N 139.1, B—N 138.7, B—C 156.1 und C=C 137.1 pm. Ia kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma*, mit *a* 917(1), *b* 1680(3), *c* 668(1) pm und vier Molekülen in der Elementarzelle.

Die zu Benzol und Borazin isoelektronischen und isosteren Diazadiborine (II) reagieren mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ unter Bildung roter Tricarbonylchrom-Komplexe (III). Wie in Hexaethylborazin-tricarbonylchrom sind in IIIa die Metall—Ringatom Abstände unterschiedlich: Cr—N 214.5(10), Cr—C 230(1) und Cr—B 236(1) pm. Die N—N und C—C Abstände sind kaum verändert, für B—C wird eine Verkürzung auf 152(1) pm und für B—N eine Weitung auf 143.2 pm gefunden. IIIa kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit *Z* = 8 und *a* 1312.4(7), *b* 1617.7(9), *c* 1421.4(8) pm.

Einleitung

Im Jahre 1967 konnten Werner und Prinz [2] durch Umsetzung von Hexamethylborazin mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom erstmals einen Borazin-tricarbonylchrom-Komplex synthetisieren und ihn den seit 1957 bekannten Arentricarbonylchrom-Komplexen [3] gegenüberstellen. Weitere spektroskopische Untersuchungen [4,5] sowie die Kristallstrukturanalyse [6] des Hexaethylborazin-tricarbonylchroms haben die Gemeinsamkeiten, aber auch die Unterschiede dieser isoelektronischen und isosteren Metallkomplexe aufgezeigt. Zwischen diesen 6-Elektronen-Liganden lassen sich durch Kombination der Gerüstatome Bor, Kohlenstoff und Stickstoff einige Borheterocyclen ansiedeln, die komplexchemisch von Interesse sind.



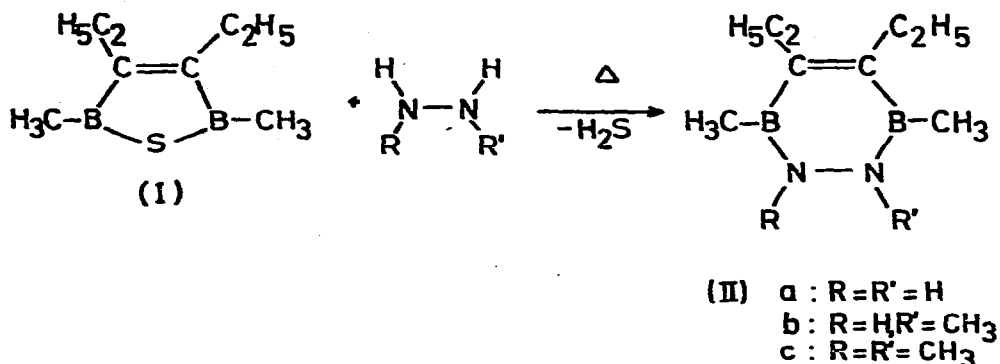
Wir haben im Rahmen unserer Untersuchungen über cyclische Diboraethen-Verbindungen als Liganden in Metallkomplexen [7] eine Synthese für 1,2-Diaza-3,6-diborine entwickelt und kurz über die Ligandeneigenschaften des $\text{C}_2\text{B}_2\text{N}_2$ -Ringes berichtet [8]. Im folgenden beschreiben wir die Darstellung von 1,2-Diaza-3,6-diborinen, ihre Komplexierung an das Tricarbonylchrom-Fragment und die Röntgenstrukturanalysen des Liganden IIa sowie seines Tricarbonylchrom-Komplexes.

Ergebnisse und Diskussion

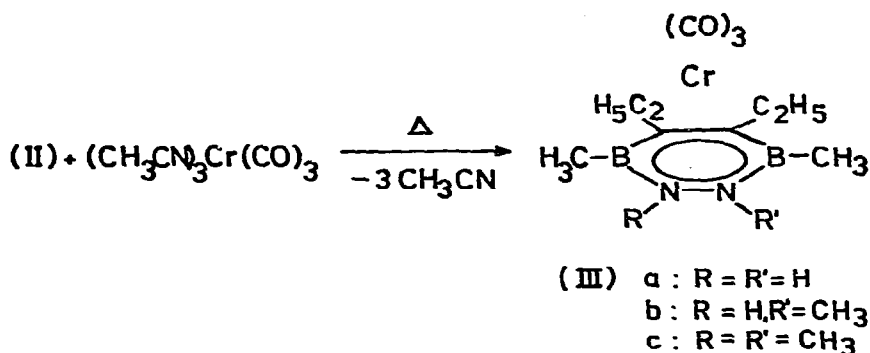
Darstellung

Durch Umsetzung von 3,4-Diethyl-2,5-dimethyl-1,2,5-thiadiborolen (I) [9]

mit wasserfreiem Hydrazin, Methylhydrazin und *N,N'*-Dimethylhydrazin werden die 1,2-Diaza-3,6-diborin-Derivate (II) in guten Ausbeuten erhalten. IIa ist ein Feststoff, IIb und IIc sind wasserklare, destillierbare Flüssigkeiten. Sie erweisen sich als luft- und feuchtigkeitsempfindlich, was durch die Bildung von



Trimethylboroxin dokumentiert wird. Als 6-Elektronen-Liganden reagieren sie mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom zu den roten Diazadiborin-Komplexen III:



IIIb und IIIc lassen sich durch Sublimation (120° C/0.03 Torr) reinigen, bei IIIa tritt Zerfall ein. Der Schmelzpunkt von IIIa (221° C) liegt wesentlich über denen von IIIb und IIIc. Die Komplexe sind in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut, in Alkanen schlecht löslich. In chlorierten Kohlenwasserstoffen erfolgt Zersetzung, die in CCl₄ schnell, in C₂Cl₄ langsam eintritt. Analoges Verhalten zeigen Borazin-tricarbonylchrom-Komplexe.

Spektren und Konstitution

In Tab. 1 sind die ¹H- und ¹¹B-NMR-Daten der Liganden II und Komplexe III aufgeführt. Aus der Lage und Intensität der Signale geht die Konstitution der Verbindungen eindeutig hervor. Erwartungsgemäss treten bei der Komplexbildung Verschiebungen in den NMR-Spektren auf, die sich insbesondere bei den ¹¹B-Spektren bemerkbar machen. Die beobachteten Hochfeldverschiebungen gleichen denen für Borazin-tricarbonylchrom-Komplexe (Δδ 8–10 ppm), was für eine *hexahapto*-Struktur spricht. Wie bei den Einkernkomplexen des 1,2,5-Thiadiborolens und des 1,2,5-Azadiborolens [10] zeigt die Methylengruppe-

TABELLE 1

¹H- UND ¹¹B-NMR-DATEN ^a DER LIGANDEN II UND KOMPLEXE III

Verbindung	N—CH ₃ (N—H)	CH ₂	CH ₃	B—CH ₃	¹¹ B	Lösungsmittel
(C ₂ H ₅ C) ₂ (CH ₃ B) ₂ N ₂ H ₂ (IIa)	(6.80)	2.48	1.00	0.42	33.9	CCl ₄
(C ₂ H ₅ C) ₂ (CH ₃ B) ₂ N ₂ HCH ₃ (IIb)	3.30 (6.23)	2.36	0.94	0.40	33.7	CCl ₄
(C ₂ H ₅ C) ₂ (CH ₃ B) ₂ N ₂ (CH ₃) ₂ (IIc)	2.95	2.69	1.21	0.75	35.2	CCl ₄
IIa · Cr(CO) ₃ (IIIa)	(4.27)	2.4	1.02	0.43	22.8	C ₆ D ₆
IIb · Cr(CO) ₃ (IIIb)	2.06 (4.10)	2.4	1.10	0.40	23.8	C ₆ D ₆
IIc · Cr(CO) ₃ (IIIc)	2.45	2.4	1.16	0.67	23.4	C ₆ D ₆

^a ¹H-NMR (δ, ppm) gegen TMS, ¹¹B-NMR (δ, ppm) gegen BF₃ · OEt₂ ext., positive δ-Werte geben Tiefeldverschiebungen rel. zum Standard an.

rung des C-ständigen Ethylsubstituenten ein Multiplett als Folge der magnetischen Nichtäquivalenz der beiden Methylenprotonen.

Die Lage der B—CH₃-Signale kann als nahezu konstant angesehen werden, obgleich eine Abschirmung der Boratome durch die Komplexbildung erfolgt. Die Verschiebung der N—CH₃-Protonen ist von der gleichen Grössenordnung wie die analoger Borazin-Komplexe.

Die IR Spektren von IIIa und IIIc weisen im ν(CO)-Bereich zwei Banden im Intensitätsverhältnis 1/2 auf, was lokale C_{3v}-Symmetrie für das Cr(CO)₃-Fragment anzeigt.

Für IIIb werden drei Banden (in KBr) gefunden. Die Lage der α₁-Schwingungen deutet an, dass Diazadiborane und Borazine ähnliche Ligandeneigenschaften besitzen. Die N—H-Schwingung für IIIa bzw. IIIb liegt um 117 bzw. 98 cm⁻¹ niedriger als im freien Liganden. Im Massenspektrum von IIIc tritt bei 70 eV das Molekülion mit einer vergleichsweise hohen relativen Intensität von I_{rel} = 30 auf. Die relativen Intensitäten der Molekülionen der Borazin-Komplexe wurden mit I_{rel} = 2–8 registriert. Analog zu dem Zerfall der Aren- und Borazin-tri-

TABELLE 2

RELATIVE INTENSITÄTEN DER WICHTIGSTEN FRAGMENTATIONEN IM MASSENSPEKTRUM VON IIIa, IIIb UND IIIc

Ion	IIIa		IIIb		IIIc	
	m/e	I _{rel}	m/e	I _{rel}	m/e	I _{rel}
LCr(CO) ₃ ⁺	300	16	314	7	328	30
LCrCO ⁺	244	6	258	4	272	23
LCr ⁺	216	70	230	25	244	77
L ⁺	164	15	178	4	192	8
{L—CH ₃ } ₃ ⁺	149	12			177	51
(CH ₃) ₄ B ₂ N ₂ Cr ⁺					162	100
(C ₂ H ₅) ₂ C ₂ Cr ⁺	134	67			134	17
(C ₂ H ₅ C) ₂ BCH ₂ ⁺			107	5	107	74
(C ₂ H ₅ C) ₂ B	93	64	93	12		
Cr ⁺	52	100	52	26	52	99
CO ⁺ , C ₂ H ₂ ⁺	28	32	28	100	28	21

carbonylchrom-Komplexe erfolgt zunächst der Verlust von zwei CO-Gruppen. Durch Hochauflösung des Massenpeaks m/e 272 wird die Identität des Fragmentions $\{\text{LCrCO}\}^+$ bestätigt, da alternativ auch durch Eliminierung von Ethen diese Massenzahl erklärbar wäre.

Ausgehend von $\{\text{LCrCO}\}^+$ wird sowohl die Abspaltung von Alkylgruppen als auch von CO beobachtet. In dem Wert $I_{\text{rel}} = 77$ für $\{\text{LCr}\}^+$ kommt die relativ grosse Stabilität dieses Fragments zum Ausdruck. Mit ähnlich hoher relativer Intensität erscheinen auch die Fragmentionen $\{(\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3)\text{Cr}\}^+$ in den Massenspektren der Borazin-Komplexe [5]. Den intensivsten Peak des Massenspektrums liefert das Fragmention $\{(\text{CH}_3)_4\text{B}_2\text{N}_2\text{Cr}\}^+$. Durch Anwendung der hochauflösenden Massenspektroskopie wird der Beweis erbracht, dass der entsprechende Massenpeak $m/e = 162$ tatsächlich diesem Bruchstück zugeordnet werden muss und nicht durch das Fragmention $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{B}_2\text{N}_2(\text{CH}_3)_2\}^+$ hervorgerufen wird [11].

Offensichtlich dominiert die Bindung der Diborylhydrazin-Gruppe zum Uebergangsmetall gegenüber der Olefin-Metall-Wechselwirkung. Das Fragment $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{Cr}^+$ erscheint daher mit einer vergleichsweise geringen relativen Intensität von $I_{\text{rel}} = 17$, während für IIIa $I_{\text{rel}} = 67$ gefunden wird. Zu $m/e = 162$ analoge Fragmente treten bei IIIa und IIIb nicht auf.

Strukturbestimmung

Zellkonstanten und Intensitäten wurden auf einem SYNTEX-P3-Diffraktometer bestimmt ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ 71.069 pm, Graphit-Monochromator, T 173 K, ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\vartheta \leq 40^\circ$, Peak-Messzeit = 1.2 \times Untergrund-Messzeit). Die Lösung der Strukturen erfolgte auf einem SYNTEX-EXTL-Strukturbestimmungsgerät mit direkten Methoden [12] für den Liganden IIa und nach der Schweratommethode für den Komplex IIIa. Die Verfeinerung mit voller Matrix führte zu $R_1 = 0.048$ für IIa (460 unabhängige signifikante Strukturfaktoren) und $R_1 = 0.067$ für IIIa (1154 unabhängige signifikante Strukturfaktoren). Für IIa wurden sämtliche Wasserstoff-Lagen ermittelt und verfeinert; bei IIIa konnten die meisten Wasserstoffatome gefunden werden, ihre Parameter wurden jedoch nicht angepasst.

Kristalldaten: $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2$ (IIa), Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$, a 917(1), b 1680(3), c 668(1) pm, d_{ber} 1.06 g cm $^{-3}$, μ 0.7 cm $^{-1}$.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2\text{Cr}(\text{CO})_3$ (IIIa), Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$, a 1312.4(7), b 1617.7(9), c 1421.4(8) pm, d_{ber} 1.32 g cm $^{-3}$, μ 7.9 cm $^{-1}$.

Tabelle 3 gibt die Strukturparameter der zwei Verbindungen wieder. Figur 1 zeigt je eine Ansicht von IIa und IIIa. Der Ligand IIa besitzt kristallographisch bedingte Spiegelsymmetrie. Der sechsgliedrige Ring ist nahezu eben gebaut. Die geringfügige Abweichung der einzelnen Atome aus der besten Ringebene dürfte durch die sterische Wechselwirkung zwischen den Substituenten verursacht sein, da die Substituentenatome die Abweichung der Ringatome jeweils gleichsinnig aber verstärkt widerspiegeln (Tab. 3).

Der ebene Bau des Ringsystems bildet die Voraussetzung für eine Konjugation, die sich anhand der beobachteten Bindungslängen nachweisen lässt: Der B-N Abstand ist mit 138.7(4) pm deutlich kürzer als die B-N-Bindungslängen in Borazin (143.5(2) pm [13]). Die N-N-Bindung zeigt mit 139.1(3) pm gegenüber einer N-N-Einfachbindung (N_2H_4 : 144.9 pm [14]) eine signifikante Ver-

TABELLE 3

GEOMETRISCHE PARAMETER VON IIa UND IIIa^d

(a) Strukturparameter

Ligand	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	E ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
N(1)	0.2503(3)	0.2014(1)	0.2895(3)	2.0(1)	2.7(1)	1.7(1)	-0.43(7)	0.37(8)	0.37(8)
B(1)	0.1612(3)	0.3365(2)	0.3992(5)	1.8(1)	2.5(2)	1.6(1)	-0.1(1)	-0.4(1)	0.0(1)
C(1)	0.0514(3)	0.2908(2)	0.5355(4)	1.2(1)	2.3(1)	1.4(1)	0.20(8)	-0.50(8)	0.01(8)
C(2)	0.1681(4)	0.4299(2)	0.3749(5)	3.1(2)	2.5(2)	3.2(2)	-0.3(1)	0.2(1)	0.4(1)
C(3)	-0.0474(3)	0.3403(2)	0.6689(4)	1.6(1)	2.3(1)	2.4(1)	0.13(9)	0.1(1)	-0.2(1)
C(4)	0.0302(4)	0.3695(2)	0.8566(5)	2.5(1)	3.9(2)	2.4(1)	0.3(1)	0.3(1)	-1.0(1)
H(1)	0.319(3)	0.313(2)	0.208(5)						
H(21)	0.079(3)	0.452(2)	0.335(5)						
H(22)	0.242(3)	0.447(2)	0.280(5)						
H(23)	0.186(3)	0.461(2)	0.507(5)						
H(31)	-0.129(3)	0.309(2)	0.707(4)						
H(32)	-0.085(3)	0.386(2)	0.590(5)						
H(41)	0.113(4)	0.400(2)	0.820(4)						
H(42)	-0.032(2)	0.406(2)	0.942(4)						
H(43)	0.001(3)	0.324(2)	0.946(4)						

Komplex	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
N(1)	0.0553(7)	0.3571(6)	0.5369(6)	Cr	0.1018(1)	0.4192(1)
N(2)	-0.0321(7)	0.3313(5)	0.4896(6)	O(1)	0.0977(8)	0.5096(5)
B(1)	0.129(1)	0.4112(8)	0.4991(8)	O(2)	0.0750(7)	0.2345(4)
B(2)	-0.0531(9)	0.3536(7)	0.3933(7)	O(3)	0.3249(5)	0.3982(5)
C(11)	0.1214(7)	0.4241(5)	0.3926(6)	C(1)	0.098(1)	0.4770(6)
C(22)	0.0354(8)	0.3979(6)	0.3448(6)	C(2)	0.0847(8)	0.3074(6)
C(4)	0.222(1)	0.4364(8)	0.5629(9)	C(3)	0.2335(6)	0.4074(5)
C(5)	-0.155(1)	0.3224(9)	0.3528(9)			
C(6)	0.2087(9)	0.4683(7)	0.3449(9)			
C(7)	0.204(1)	0.5606(8)	0.3602(9)			
C(8)	0.0271(9)	0.4091(7)	0.2350(8)			
C(9)	-0.017(1)	0.4931(8)	0.2086(9)			

(b) Abstände (pm) und Winkel (°)

Ligand	Komplex	Abstände (pm)	Winkel (°)
B(1)-C(1)	B(1)-C(11)	154(1)	152(2)
N(1)-N(1')	N(1)-N(2)	140(1)	144(1)
B(1)-N(1)	B(2)-N(2)	141(2)	155(2)
C(1)-C(1')	C(11)-C(22)	139(1)	157(2)
B(1)-C(2)	B(1)-C(4)	158(2)	151(2)
C(1)-C(3)	C(11)-C(6)	151(2)	
C(3)-C(4)	C(6)-C(7)	152(2)	
B(1)-N(1)-N(1')	B(1)-N(1)-N(2)	123.5(0)	123.2(0)
C(1)-B(1)-N(1)	C(11)B(1)-N(1)	115.0(0)	113.9(0)
C(1)-C(1)-B(1)	C(11)-C(22)-B(2)	122.8(8)	119.6(8)
C(2)-B(1)-N(1)	C(4)-B(1)-N(1)	116.3(0)	115.9(0)
C(2)-B(1)-C(1)	C(4)-B(1)-C(11)	127.6(0)	130.1(9)
C(3)-C(1)-B(1)	C(6)-C(11)-B(1)	117.2(2)	117.3(8)
C(3)-C(1)-C(1')	C(6)-C(11)-C(22)	123.2(8)	119.8(8)
C(4)-C(3)-C(1)	C(7)-C(6)-C(11)	111.8(0)	111.5(9)
Cr-C(11)	Cr-C(22)	231.0(8)	229.4(9)
Cr-B(1)	Cr-B(2)	237(1)	235(1)
Cr-N(1)	Cr-N(2)	213.5(9)	215.6(9)
Cr-C(1)	C(1)-O(1)	184(1)	115(1)
Cr-C(2)	C(2)-O(2)	181(1)	116(1)
Cr-C(3)	C(3)-O(3)	175(1)	121(1)

(c) Abweichung einzelner Atome aus der Ringebene (pm)

C(1): -1	C(2): 10	N(1): -6	C(11): -5	B(1): 10
B(1): 2	C(3): -10	N(2): -3	C(22): -3	B(2): 8
N(1): -1	Cr: -175	Cr: -175	C(4): 8	C(6): -15
			C(5): 14	C(8): -20

^a Weitere Angaben zu den Strukturen sind auf Anfrage bei einem der Autoren (G.H.) erhältlich. Die in Klammern angegebenen Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angeführten Dezimalen.

Die Temperaturparameter beziehen sich auf den Ausdruck: $T = \exp(-1/4(h^2\sigma^* + \dots + 2 hka^*b^*B_{12} + \dots))$.

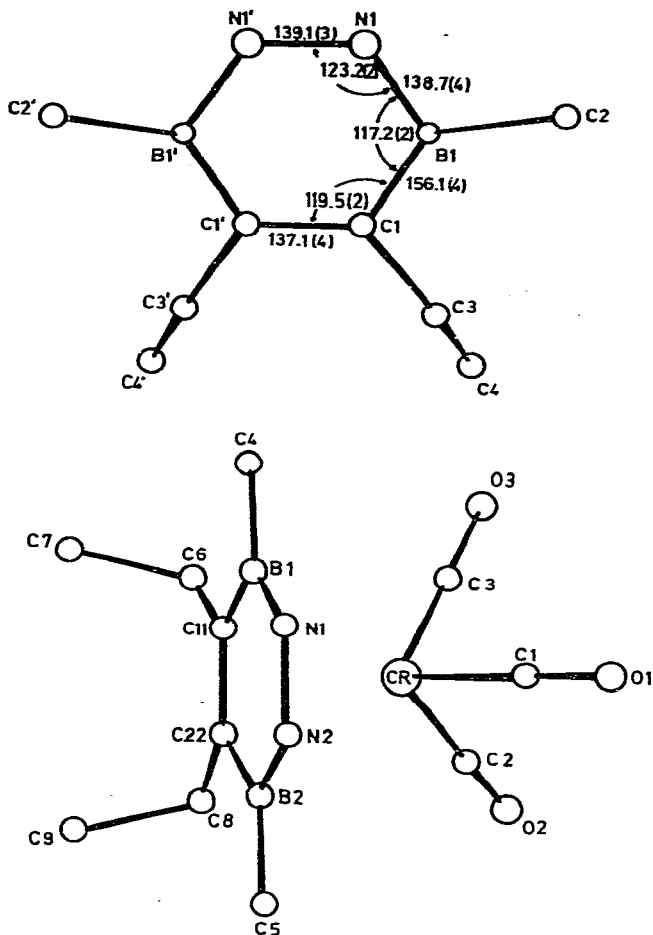


Fig. 1. Eine Ansicht des Liganden IIa und seines $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Derivates IIIa.

kürzung: Die Abstossung der freien Elektronenpaare am Stickstoff ist durch deren Beteiligung an der $(\text{B}-\text{N})\pi$ -Bindung reduziert. Für die $\text{B}-\text{C}$ -Bindung findet man mit $156.1(4)$ pm etwa den für eine $\text{B}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$ -Wechselwirkung erwarteten Abstand [6], während die $\text{C}-\text{C}$ -Bindung mit $137.1(4)$ pm gegenüber einer reinen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung (133 pm) in Richtung auf den $\text{C}-\text{C}$ -Abstand in Benzol (139 pm) aufgeweitet ist.

Die Bindung des Liganden an ein $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment in IIIa lässt die $\text{N}-\text{N}$ - und $\text{C}-\text{C}$ -Abstände nahezu unverändert. Dagegen findet man eine geringfügige Aufweitung ($143(2)$ pm) des $\text{B}-\text{N}$ -Abstandes und eine deutliche Verkürzung der $\text{B}-\text{C}$ -Bindung, die mit $152(1)$ pm ähnlich kurz ist wie die $\text{B}-\text{C}$ -Bindungen in anderen komplex-gebundenen Bor-Heterocyclen [6,15]. Die Annahme einer Delokalisierung im Sinne eines π^6 -Systems trifft daher für die Beschreibung des komplexierten Liganden noch besser zu als für das freie Diazadiborin IIa.

Die Abstände der Ringatome vom Metall sind für die drei verschiedenen

Atomarten N, C und B stark unterschiedlich: Cr—N: 214.5(10), Cr—C: 230(1), Cr—B: 236(1) pm. Die Abstände folgen, wie in anderen Heteroaromaten-Komplexen [15,16] der Abfolge der Elektronendichten an den Ringatomen und entsprechen für B und N den Chrom—Element-Bindungslängen, die in anderen Cr(CO)₃-Komplexen früher beobachtet worden sind: Cr—N in η^5 -N-Methylpyrrol · Cr(CO)₃: 215.4(5) pm [16a]; Cr—B in η^6 -Hexaethylborazin · Cr(CO)₃: 231 pm [16b]. Die Cr—C Abstände sind mit 230 pm länger als in η^6 -Benzol-Cr(CO)₃ und seinen Derivaten (Mittelwert ca. 223 pm [17]). Die Cr—B-Bindungen sind demgegenüber mit 236 pm nur 6 pm länger, während in Komplexen anderer Bor-Heterocyclen [15] der Unterschied zwischen Metall—C- und Metall-B-Bindungslängen übereinstimmend zu 12 bis 15 pm gefunden wurde.

Die im Vergleich zu Cr—N- und Cr—C-Bindungen langen Cr—B-Abstände führen zu einer Deformation des Liganden: Sie werden zum einen durch eine Reduktion des N—B—C-Winkels von 117.2° im freien Liganden auf 113.9° im Komplex ermöglicht. Zum anderen bewirken sie eine Abwinkelung des Rings längs seiner B—B-Achse um 12°. Die Boratome liegen dementsprechend um 8 bzw. 10 pm über der durch die Ringatome definierten besten Ebene. Die Cr—C—O-Gruppierungen weichen vom linearen Bau nur wenig ab (Cr—C—O: 177(1) bis 179(1)°), die C_{CO}—Cr—C_{CO}-Winkel liegen nahe bei 90° (88.2(4) bis 90.3(4)°). Die Rotationsstellung des Cr(CO)₃-Dreibehns entspricht der Erfahrung [16], nach der die CO-Gruppen möglichst in *trans*-Stellung zu den elektronenreichen Zentren der Ringliganden stehen. Die von den Sauerstoffatomen der CO-Gruppen aufgespannte Ebene bildet mit der Ringebene des Liganden einen Winkel von 5°. Die Winkelung erfolgt so, dass die Gruppe C(1)O(1) dem Kontakt mit den Stickstoffatomen ausweicht, die ihrerseits die kürzesten Chrom—Ring-Abstände aufweisen.

Insgesamt zeigen die spektroskopischen und strukturellen Befunde, dass sich der Diazadiborin-Ring zwischen das klassische Paar isoelektronischer und isosterer Verbindungen, Benzol und Borazin, einordnet. Das Besondere an dem C₂B₂N₂-Heterocyclen sind die kurzen N—N und B—N Abstände, die die Annahme eines π^6 -Systems stützen. Für vergleichende Untersuchungen mit Hexamethylbenzol und Hexamethylborazin fehlt uns bisher das permethylierte Diazadiborin, dessen Darstellung an einer Synthese für Tetramethyl-1,2,5-thiadiborolen scheiterte [18].

Infolge der Komplexbildung von IIa an das Cr(CO)₃-Fragment geht die Planarität des Liganden verloren. Die sich dadurch ergebende Differenz der Bindungsabstände Cr—B und Cr—N in IIIa ist mit 21 pm etwa doppelt so gross wie im Hexaethylborazin-tricarbonylchrom. Die Frage, ob sich hieraus Hinweise auf eine Differenzierung der Ligandeneigenschaften (Diazadiborin/Borazin) ergeben, kann noch nicht beantwortet werden. Hinsichtlich der Liganden Benzol/Diazadiborin haben Untersuchungen [19] am Benzo-diazadiborin (2,3-Diaza-1,4-diboranaphthalin) gezeigt, dass die Komplexbildung mit dem Cr(CO)₃-Fragment ausschliesslich am C₆-Ring erfolgt. Im Gegensatz dazu reagiert Fe₂(CO)₉ mit Benzo-thiadiborolen zum Thiadiborolen-tricarbonylisen-Komplex, in dem durch Beteiligung zweier π -Elektronen an der Komplexbildung der aromatische Charakter des Benzo-Systems stark gestört wird. Eine Komplexbildung des C₂B₂N₂-Ringes im Benzo-diazadiborin hätte ebenfalls zu einer Fixierung von vier π -Elektronen im C₆-Gerüst geführt.

Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen wurden unter nachgereinigtem, getrocknetem Stickstoff durchgeführt, die Lösungsmittel waren über Molekularsieben getrocknet. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Varian T-60 und XL-100. Die Schwingungsspektren wurden in KBr-Küvetten (Schichtdicke 50 μ) am Gerät Perkin—Elmer 457 aufgenommen. Die massenspektroskopischen Untersuchungen sind mit den Geräten CH4 und CH7 der Firma MAT Bremen durchgeführt worden.

4,5-Diethyl-3,6-dimethyl-1,2-diaza-3,6-diborin (IIa). 33.0 g 3,4-Diethyl-2,5-diiod-1,2,5-thiadiborolen (84.6 mMol) [9] werden in 100 ml n-Hexan aufgeschlämmt und mit 32.8 g $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ (183.2 mMol) bei Raumtemperatur versetzt. Nach 5 h wird der grösste Teil des gebildeten $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$ durch dreimaliges Ausfrieren bei -78°C abgetrennt. Zu der abgeheberten Lösung tropft man unter starkem Rühren und Kühlen 5.4 g wasserfreies Hydrazin (168.8 mMol). Danach wird noch ≈ 30 min. bis zum Ende der H_2S -Entwicklung am Rückfluss erhitzt, von gebildetem Niederschlag abgefrittet und destillativ aufgearbeitet. Bei $90\text{--}95^\circ/1$ Torr erhält man 15.4 g eines Gemisches aus IIa und $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$ (gebildet aus $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$ und H_2S in Gegenwart von Hydrazin). Durch mehrfaches Umkristallisieren bei -78°C aus Pentan erhält man 7.4 g reines IIa. Aus den vereinigten Lösungen können nach Versetzen mit FeCl_2 , das mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$ zu den leicht abtrennbaren FeS und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ reagiert, nochmals 1.1 g IIa erhalten werden. Ausb. 8.5 g (61% bez. auf Diiodthiadiborolen). Kp. $90^\circ\text{C}/1$ Torr, Schmp. 55°C . Gef.: C, 58.82; H, 11.27; N, 17.06. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2$ ber.: C, 58.64; H, 11.07; N, 17.10%. Massenspektrum (70 eV): m/e (I_{rel}) 164 (100, M^+). $\nu(\text{N—H})$: 3442, $\nu(\text{C=C})$: 1559 cm^{-1} (in CCl_4).

4,5-Diethyl-1,3,6-trimethyl-1,2-diaza-3,6-diborin (IIb). Die Umsetzung erfolgt analog der Synthese von IIa. Die aus 13.6 g Diiodthiadiborolen (34.9 mMol) und 13.0 g $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ (70.2 mMol) erhaltene Hexan-Lösung von I wird mit 6.5 g Methylhydrazin (203 mMol) am Rückfluss erhitzt und danach wie bei IIa aufgearbeitet. Bei $94^\circ\text{C}/2$ Torr erhält man eine farblose Flüssigkeit, die geringe Mengen farbloser Nadeln enthält. Anhand des Massenspektrums konnte das kristalline Produkt als Trimethylboroxin identifiziert werden. Ausb. 4.1 g (66%) IIb. Gef.: C, 59.85; H, 11.12; N, 15.41. $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_2$ ber.: C, 60.77; H, 11.33; N, 15.75%. $\nu(\text{N—H})$: 3418, $\nu(\text{C=C})$: 1550 cm^{-1} (in CCl_4). Massenspektrum (70 eV): m/e (I_{rel}) 178 (100, M^+).

4,5-Diethyl-1,2,3,6-tetramethyl-1,2-diaza-3,6-diborin (IIc). 0.65 g I (3.9 mMol) und 0.27 g N,N' -Dimethylhydrazin (4.5 mMol) werden in Benzol bis zur Beendigung der H_2S -Entwicklung am Rückfluss erhitzt (24 h). Nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert bei $98^\circ\text{C}/2$ Torr farbloses IIc. Ausb. 0.6 g (80%). Gef.: C, 62.00; H, 11.29; N, 14.20. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2$ ber.: C, 62.58; H, 11.55; N, 14.59%. Massenspektrum (70 eV): m/e (I_{rel}) 192 (32, M^+), 29 (100).

4,5-Diethyl-3,6-dimethyl-1,2-diaza-3,6-diborin-tricarbonylchrom (IIIa). 0.7 g IIa (4.3 mMol) und 0.94 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.3 mMol) werden in 80 ml Acetonitril 8 h belichtet. Die dabei gebildete gelb-grüne Lösung verändert sich bei 3-stündigem Erhitzen am Rückfluss nicht. Deshalb werden alle flüchtigen Anteile abgezogen, der gelb-grüne Belag des Kolbens wird bei 10 Torr auf $\approx 80^\circ\text{C}$ erwärmt, wobei sich der Kolbeninhalt tiefrot färbt. Nach Aufnehmen in Ether wird abgefrittet und aus Toluol/Hexan kristallisiert. Ausb. 1.1 g IIIa (85%), Schmp.

221°C, Subl. 145°C/10⁻³ Torr (Zers.). Gef.: C, 43.94; H, 5.96; N, 9.08. C₁₁H₁₈B₂CrN₂O₃ ber.: C, 44.06; H, 6.05; N, 9.34%. $\nu(\text{N-H})$: 3325, 3305; $\nu(\text{CO})$: 1955, 1870 (Toluol).

4,5-Diethyl-1,2,6-trimethyl-1,2-diaza-3,6-diborin-tricarbonylchrom (IIIb). 2.3 g IIb (1.30 mMol) und 3.3 g (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ (1.30 mMol) werden 2 h bei 65°C/2 Torr erwärmt, wobei ein rotbraunes Produkt entsteht. Danach entfernt man im Hochvakuum alle flüchtigen Anteile und isoliert IIIb durch Sublimation bei 115°C/10⁻³ Torr in roten Kristallen. Ausb. 1.9 g (47%), Schmp. 132°C (Zers.) (aus Ether/Hexan). Gef.: C, 45.18; H, 6.23; N, 8.70. C₁₂H₂₀B₂CrN₂O₃ ber.: C, 45.89; H, 6.41; N, 8.95%; $\nu(\text{NH})$: 3310 (Nujol), $\nu(\text{CO})$: 1945, 1868, 1810 (KBr).

4,5-Diethyl-1,2,3,6-tetramethyl-1,2-diaza-3,6-diborin-tricarbonylchrom (IIIc). 0.43 g IIc (2.24 mMol) und 0.45 g (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ (1.74 mMol) werden 1 h bei 90–100°C erhitzt, anschliessend 45 min. bei 90°C/11 Torr. Im Hochvakuum werden 0.2 g IIc zurückgewonnen, IIIc fällt durch Sublimation bei 120°C/0.03 Torr in roten Kristallen an. Ausb. 0.3 g (52%), Schmp. 111–112°C. Gef.: C, 47.66; H, 6.93; N, 8.48. C₁₃H₂₂B₂CrN₂O₃ ber.: C, 47.61; H, 6.76; N, 8.54%. $\nu(\text{CO})$ 1959, 1880 (C₆H₁₂). Hochauflösung Massenspektrum für {M – 2 CO}⁺ gef.: 272, 1325. ¹²C₁₁¹H₂₂¹¹B₂⁵²Cr¹⁴N₂¹⁶O ber.: 272, 1323; für (CH₃)₄B₂N₂Cr⁺ gef.: 162.0589. ¹²C₄¹H₁₂¹¹B⁵²Cr¹⁴N₂ ber.: 162, 0591.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. Unser Dank gilt auch den Herren Dr. K. Steinbach und Dr. S. Berger für die Aufnahme der Massen- und NMR-Spektren.

Literatur

- 1 W. Siebert, M. Bochmann, J. Edwin, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1410.
- 2 R. Prinz und H. Werner, Angew. Chem., 79 (1967) 63; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 6 (1967) 91.
- 3 E.O. Fischer und K. Öfele, Chem. Ber., 90 (1957) 2532.
- 4 H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, Chem. Ber., 102 (1969) 95.
- 5 M. Scotti und H. Werner, Helv. Chim. Acta, 57 (1974) 1234.
- 6 G. Huttner und B. Krieg, Angew. Chem., 84 (1972) 29; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 42.
- 7 Für eine Uebersicht siehe W. Siebert, Advan. Organometal. Chem., 18 (1979) 301.
- 8 W. Siebert und R. Full, Angew. Chem., 88 (1976) 55; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 45.
- 9 W. Siebert, R. Full, J. Edwin und K. Kinberger, Chem. Ber., 111 (1978) 823.
- 10 W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger und C. Krüger, J. Organometal. Chem., 131 (1977) 1.
- 11 R. Full, Dissertation, Universität Würzburg 1976.
- 12 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, Acta Crystallogr. A, 27 (1971) 368.
- 13 W. Harshberger, G. Lee, R.F. Porter und S.H. Bauer, Inorg. Chem., 8 (1969) 1683.
- 14 Y. Morino, T. Iiyima und Y. Murata, Bull. Chem. Soc. Japan, 33 (1960) 46.
- 15 G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber., 107 (1974) 3786; G. Huttner, B. Krieg und W. Gartzke, Chem. Ber., 105 (1972) 3424; G.E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner und A. Frank, Angew. Chem., 88 (1976) 450; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 433; W. Siebert, Th. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann und C. Krüger, Angew. Chem., 88 (1976) 850; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 779.
- 16 (a) G. Huttner und O.S. Mills, Chem. Ber., 105 (1972) 301; (b) 105 (1972) 3437.
- 17 P.J. Wheatley, Perspectives in Structural Chemistry, Vol. I., Wiley, New York-London-Sidney 1967, p. 1.
- 18 H. Schmidt, Dissertation, Universität Marburg 1979.
- 19 H. Schmidt und W. Siebert, J. Organometal. Chem., 155 (1978) 157.
- 20 W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Angew. Chem., 87 (1975) 286; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 262.