

Journal of Organometallic Chemistry, 155 (1978) 157–163
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

BENZO-1,2,3,6-DIAZADIBORINE ALS LIGANDEN IN d^6 -(CO)₃M-METALLKOMPLEXEN

HANS SCHMIDT und WALTER SIEBERT *

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, 3550 Marburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. März 1978)

Summary

Benzo-1,2,3,6-diazadiborines (III) react with hexacarbonyls of chromium, molybdenum and tungsten to yield the corresponding tricarbonyl-(benzo[*d*]-1,2,3,6-diazadiborine)metal complexes. From ¹H-, ¹¹B and ¹³C NMR results it is concluded that complexation of the (CO)₃M-group occurs at the benzo ring. The ligands IIIa–IIIc exhibit better π donor properties than benzene.

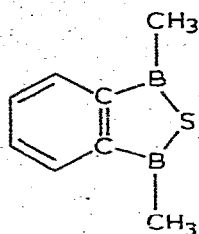
Zusammenfassung

Benzo-1,2,3,6-diazadiborine (III) reagieren mit Hexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs zu den entsprechenden Tricarbonyl-(benzo[*d*]-1,2,3,6-diazadiborin)metall-Komplexen. Aus ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-NMR-Befunden geht hervor, dass die Komplexbildung der (CO)₃M-Gruppe an dem Benzo-Ring erfolgt. Die Liganden IIIa–IIIc zeigen bessere π-Donoreigenschaften als Benzol.

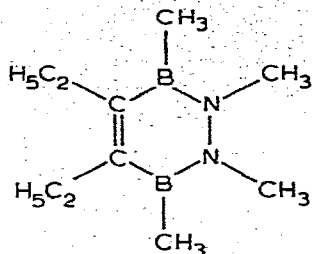
Einleitung

Das Benzo-1,2,5-thiadiborolen-Derivat I bildet mit Fe₃(CO)₁₂ den stabilen Tricarbonyl(η⁵-benzo-1,2,5-thiadiborolen)eisen-Komplex [1], in dem zwei π-Elektronen des Benzo-Ringes an der Komplexbindung beteiligt und die übrigen fixiert sind. Dies wird durch vier lange und zwei kurze C—C-Bindungen im Homocyclus belegt. Im Gegensatz zu Fe₃(CO)₁₂ reagiert Hexacarbonylchrom mit I zum Tricarbonyl(η⁶-benzo-1,2,5-thiadiborolen)chrom-Komplex [2]. Aus II und (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ entsteht Tricarbonyl(η⁶-1,2,3,6-diazadiborin)chrom [3].

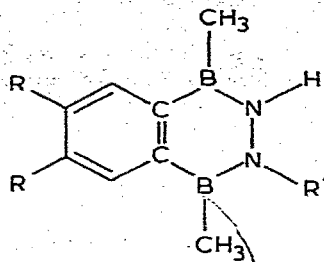
Durch Umsetzung von I mit Hydrazinen gelingt die Synthese der mit Naphthalin isoelektronischen Benzo-1,2,3,6-diazadiborin-Verbindungen IIIa–IIIc [4], in denen sowohl der Benzo- als auch der Diazadiborin-Ring als Ligand für d^6 -Tricarbonylmetall-Gruppierungen dienen könnte. In der vorliegenden Arbeit wird die Frage nach dem Ort der Komplexbildung in III untersucht.



(I)



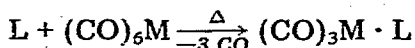
(II)



(III)

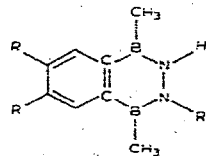
Darstellung

In der Literatur sind mehrere Methoden zur Synthese von d^6 -Tricarbonyl-(aren)metall-Komplexen beschrieben [5,6].



Wir haben die thermische Umsetzung der Hexacarbonylmetalle mit den Liganden IIIa–IIIc in Dibutylether [7] durchgeführt, wobei Komplexe des Chroms (IVa–IVc), des Molybdäns (Va, b) und des Wolframs (VIa) erhalten wurden. Die gelben Reaktionsprodukte schmelzen relativ hoch, dabei tritt Zersetzung ein.

Bei dem Chrom-Komplex IVa beobachtet man während des Schmelzens einen (reversiblen) Farbwechsel von gelb nach rot, die Zersetzung erfolgt erst oberhalb 240°C . Trotz der guten thermischen Stabilität wird bei der Sublimation der Komplexe ($130\text{--}160^\circ\text{C}/0.01$ Torr) teilweise Zerfall beobachtet, die bei Vb zur vollständigen Dissoziation führt. Mit Ausnahme der N-methylierten Verbindungen sind die Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich, in Chlorkohlenwasserstoffen lösen sie sich beim Erwärmen, wobei teilweise Zersetzung eintritt. Die Verbindungen des Chroms und Wolframs sind in Acetonitril unter Lichtausschluss längere Zeit stabil. Dagegen zersetzen sich die Mo-Komplexe in CH_3CN ; unmittelbar nach dem Auflösen werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Va nur die Signale des freien Liganden gefunden.



(IIIa–IIIc)

TABELLE 1

TRICARBONYLMETALL-KOMPLEXE VON BENZO-1,2,3,6-DIAZADIBORINEN

a, R = H, R' = H; b, R = H, R' = CH₃; c, R = CH₃, R' = H

Ligand III	(CO) ₃ M · L	M	Ausb. (%)	Schmp. (°C)
IIIa	IVa	Cr	39	216–218
IIIb	IVb	Cr	30	153–155
IIIc	IVc	Cr	58	274–275
IIIa	Va	Mo	29	219–221
IIIb	Vb	Mo	7	133–135
IIIc	VIa	W	12	230–233

Spektroskopische Untersuchungen

¹³C-NMR-Spektren

Aus den in Tab. 2 aufgeführten $\delta(^{13}\text{C})$ -Daten ist ersichtlich, dass durch die Komplexierung der Liganden IIIa und IIIc eine beträchtliche Hochfeldverschiebung der Signale für die zum Bor β - und γ -ständigen ¹³C-Atome erfolgt. Der beobachtete Abschirmungsgewinn ($\Delta\delta$ 26–34 ppm) der Aromatenkohlenstoffatome ist vergleichbar mit den für Benzol- und Toluol-tricarbonylchrom-Komplexe erhaltenen $\Delta\delta(^{13}\text{C})$ -Werte [8]. Somit lassen die ¹³C-NMR-Daten den Schluss zu, dass die Tricarbonylchrom-Gruppe über dem Homocyclus sitzt. Eine Komplexierung des 1,2,3,6-Diazadiborin-Ringes in IIIa und IIIc sollte nämlich nur eine geringfügige Verschiebung ($\Delta\delta \approx 1\text{--}2$ ppm) für die C_β - und C_γ -Atome bewirken, wie sie im Falle des Benzo-1,2,5,-thiadiborolen-tricarbonyleisens ((CO)₃Fe · I) gefunden wird [2]. Die Methylgruppe an C_γ in IIIc und IVc ermöglicht die Zuordnung der Signale zu diesem Kern, da bei der gepulsten Aufnahmetechnik Wasserstoff-tragende C-Atome etwa doppelt so intensive Signale liefern wie alkylierte Kohlenstoffatome [9]. Die Carbonylkohlenstoffatome erfahren im Vergleich zu Cr(CO)₆ ($\delta(^{13}\text{C})$ 212.3 ppm) eine Entschirmung um 21.6 bzw. 17.8 ppm. Durch die beiden C_γ -ständigen Methylgruppen in IVc wird eine um 3.8 ppm geringere Tieffeldverschiebung als bei IVa hervorgerufen.

¹H- und ¹¹N-NMR-Spektren

In der Tab. 3 sind die ¹H- und ¹¹B-NMR-Befunde aufgeführt. Die Bezeichnung der Positionen β und γ erfolgt wie bei den ¹³C-NMR-Spektren. IIIa zeigt für H _{β} und H _{γ} ein AA'XX'-System, das durch die Komplexbildung um ≈ 1.9 ppm hochfeldverschoben wird. Ausserdem beobachtet man wie bei Arentricarbonyl-Komplexen ein Zusammenrücken der beiden Signalgruppen [10,11]. Damit bestätigen die chemischen Verschiebungen für die Aromatenwasserstoffe den aus ¹³C-NMR-Daten abgeleitet Strukturvorschlag, der auch mit dem ¹¹B-NMR-Befunden im Einklang ist. Wie die in Tab. 3 aufgeführten $\delta(^{11}\text{B})$ -NMR-Werte für Liganden und Komplexe zeigen, tritt nur eine geringe Änderung der Signallage durch die Komplexierung auf. Dies stimmt mit jüngsten Untersuchungen [12] an einer Anzahl von Tricarbonylchromkomplexen mit Benzodiazaborolen und Phenylboranen als Liganden überein, in denen die (CO)₃Cr-Gruppe ebenfalls ausschliesslich am Benzo- bzw. Phenylring gebunden vorliegt.

TABELLE 2

¹³C-NMR-DATEN^a DER LIGANDEN IIIa, IIIc UND IHRER TRICARBONYLCHROM-KOMPLEXE

Verbindung	C _{α}	C _{β}	C _{γ}	R	B-CH ₃	CO	Lösungsmittel
IIIa	<i>b</i>	133.4	128.9		<i>b</i>		CD ₃ CN
IVa	<i>b</i>	98.7	95.5		<i>b</i>	233.6	CD ₃ CN
IIIc	<i>b</i>	134.8	137.8	19.4	<i>b</i>		CH ₃ CN ^c
IVc	<i>b</i>	101.2	111.4	18.5	<i>b</i>	230.1	CD ₃ CN ^c

^a Standard: TMS int. ^b Zum Bor α -ständige C-Atome wurden wegen Signalverbreiterung nicht gefunden.^c Bei 78°C (aus Löslichkeitsgründen).

TABELLE 3

¹H- UND ¹¹B-NMR-DATEN DER LIGANDEN UND IHRER TRICARBONYLMETALL-KOMPLEXE ^a

Verbindung	C—H	B—CH ₃	N—H	N—CH ₃ (C—CH ₃)	¹¹ B	Lösungs- mittel
IIIa	7.51(γ) 7.95(β)	0.68	7.7		33.8	CD ₃ CN
IVa	5.62(γ) 5.75(β)	0.58	7.1		34.1	CD ₃ CN
Va	5.5—6.0	0.55	7.5		34.9	CD ₃ CN
IIIb	7.2—8.0	0.53 0.56	5.9	2.90	35.3	CDCl ₃
IVb	5.5—6.0	0.56 0.62	7.4	3.53	34.0	CD ₃ CN
Vb	5.7—6.2	0.73 0.80	6.4	3.47	35.3	CD ₃ CN
IIIc	7.70	0.66	7.5	(2.41)	35.1	CD ₃ CN
IVc	5.85	0.50	7.7	(2.20)	34.3	CD ₃ CN

^a δ (ppm) gegen TMS intern. bzw. Et₂O · BF₃ ext. Von Va konnten infolge Zersetzung der Lösungen keine ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren erhalten werden.

IR-Spektren

Die CO-Valenzschwingungen geben Informationen über die elektronische Wechselwirkung zwischen den Carbonylmetall-Fragmenten und π-Liganden [13,14]. Im CO-Valenzschwingungs-Bereich wurden folgende Banden gefunden: IVa 1965s, 1882s; IVb 1961s, 1884s; IVc 1956s, 1881s; Va 1965s, 1882s; Vb 1965s, 1882s; Va 1962s, 1882s cm⁻¹ (in CH₂Cl₂). Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die Lage der Banden nur wenig mit dem Zentralatom variiert. Ein Substituenteneffekt macht sich bei IVc bemerkbar, da die Donorfähigkeit des Liganden durch die beiden Methylgruppen erhöht wird. Die beobachtete Erniedrigung von ν_s wird auch beim Übergang von Benzol- zu Mesitylen-tricarbonylchrom gefunden [13]. In allen Spektren tritt eine breite Bande für die asymmetrischen Streckschwingungen zwischen 1881 und 1884 cm⁻¹ auf (Störung der lokalen C_{3v}-Symmetrie). Insgesamt beobachtet man im Vergleich zu Benzol-tricarbonylchrom eine Verschiebung der Banden zu kleineren Wellenzahlen, was auf eine höhere Basizität der Liganden IIIa—IIIc gegenüber Benzol hinweist. Dieser Befund überrascht zunächst, da die Borylgruppen infolge ihrer Akzeptorwirkung die π-Donoreigenschaften des aromatischen Systems wie im Phenylborolar und Phenylborinan [12] reduzieren sollten. Offensichtlich wird aber durch die Hydrazinbrücke zwischen den Borylgruppen der π-Akzeptorcharakter der Boratome auf den Benzo-Ring so reduziert, dass durch den induktiven Effekt der Boratome die π-Basizität des Benzosystems ansteigt.

Massenspektren

In Tab. 4 sind die wichtigsten Fragmente der Massenspektren aufgeführt. Der Abbau der Komplexe zeigt ähnliche Muster: Verlust der Carbonylgruppen und Fragmentierung des Heterocyclus. Es treten jedoch auch Unterschiede auf. So findet man für {LM — (CO)_n}⁺ mit n = 1, 2 und 3 im Falle von M = Cr nur n = 1, 3, während bei Mo- und W-Komplexen das Fragment mit n = 2 in geringer

TABELLE 4

MS-DATEN DER KOMPLEXE IVa, b, c, Va, b UND VIa (70 eV)

Ion	IVa	Va	VIa	IVb	Vb	IVc
LM(CO) ₃ ⁺	294(12)	340(27)	426(30)	308(8)	354(43)	322(14)
LM(CO) ₂ ⁺		312(6)	398(1)		326(4)	
LM(CO) ⁺	238(0)	284(15)	370(8)	252(7)	298(5)	266(12)
LM ⁺	210(35)	256(92) ^a	342(78) ^a	224(30)	270(86) ^a	238(60)
		253(100)	340(100)		268(100)	
{LM - CH ₃ } ⁺	195(9)	214(11)	327(3)	209(2)	255(21)	223(13)
{LM @ CH ₄ } ⁺	194(12)	240(12)	326(3)			222(17)
{LM - CH ₃ - NH} ⁺				195(18)	214(76)	
{LM - 2 CH ₃ } ⁺	180(1)	226(15)	312(10)			208(2)
{LM - NCH ₃ - CH ₃ } ⁺				180(2)	226(7)	
{LM - CH ₃ - CH ₄ } ⁺	179(1)	225(20)	311(12)			207(2)
{M(R ₂ H ₂ C ₆ B ₂ NH)} ⁺	165(1)	211(20)	297(7)		211(12)	
{M(R ₂ H ₂ C ₆ BNH)} ⁺	154(6)		286(7)	154(1)		182(7)
{M(R ₂ H ₂ C ₆ B ₂) ⁺		196(6)	282(3)		196(11)	
{M(R ₂ H ₂ C ₆ B)} ⁺	139(2)	185(12)	271(5)		185(7)	
{M(R ₂ H ₂ C ₆) ⁺	128(2)	174(19)	260(7)	128(2)	174(9)	156(5)
M ⁺	52(100)	98(10)	184(1)	52(100)	98(6)	52(100)
L ⁺		158(2)	158(4)	172(2)	172(41)	186(2)

^a Die aufgeführten *m/e*-Werte gehören jeweils zu den Molekülionen bzw. Fragmenten mit der häufigsten Isotopenverteilung. Deshalb sind für Va, VIa und Vb noch die Basis-Peaks angegeben.

Intensität vorkommt. Die bevorzugte Bildung der Fragmente LCr(CO) und LCr ist bei Arentricarbonylchrom-Komplexen detailliert untersucht worden [16,17]. Im Auftreten von Cr als Basissignal bei IVa, b und c im Vergleich zu Va, b und VIa mit Mo und W als Metall wird die unterschiedliche Ligand-Metall-Wechselwirkung sichtbar. Bei den Mo- und W-Komplexen zeigen die Molekülionen und Fragmente die häufigste Zusammensetzung nicht bei *M*, sondern bei *M* - 3 bzw. *M* - 2, was mit Berechnungen über die Isotopenverteilung übereinstimmt [18].

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter nachgereinigtem, getrocknetem Stickstoff durchgeführt; die Lösungsmittel waren über Molekularsieben bzw. über Natrium getrocknet. Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren dienten die Geräte Varian XL-100, HA 100, T60 und CFT-20. Die Schwingungsspektren wurden an den Geräten Perkin-Elmer 457 und 225 aufgenommen. Die massenspektroskopischen Untersuchungen sind an den Geräten CH4 und CH7 der Fa. MAT, Bremen durchgeführt worden. Die Liganden IIIa-IIIc wurden nach Literaturvorschrift [4] dargestellt.

Tricarbonyl(1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[d]-1,2,3,6-diazadiborin)chrom(0) (IVa)

Cr(CO)₆ (1.92 g, 8.73 mmol) und IIIa (1.03 g, 6.53 mmol) werden 3 Tage in 50 ml *n*-Dibutylether (Rundkolben mit 50 cm Steigrohr) am Rückfluss erhitzt. Das ins Steigrohr sublimierte Cr(CO)₆ wird von Zeit zu Zeit durch tieferes

Eintauchen des Reaktionskolbens in das Ölbad zurückgespült. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden aus dem braunen Rückstand bei 160°C/0.06 Torr 0.74 g (39%) IVa sublimiert, Schmp. 216–218°C. Gef.: C, 44.64; H, 4.07; N, 9.31. $C_{11}H_{12}B_2CrN_2O_3$ (293.9) ber.: C, 44.89; H, 4.09; N, 9.53%.

Tricarbonyl(1,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[d]-1,2,3,6-diazadiborin)-chrom(0) (IVb)

Analog zur Darstellung von IVa liefert die Umsetzung von 1.2 g IIIb (6.98 mmol) mit 2.0 g $Cr(CO)_6$ (9.09 mmol) IVb (Sublimation 130°C/10⁻⁴ Torr), verunreinigt mit IIIb. Durch Auflösen in Ether und Fällen mit Pentan werden 0.65 g (30%) IVb erhalten, Schmp. 153–155°C (Zers.). Gef.: C, 46.59; H, 4.36; N, 9.05. $C_{12}H_{14}B_2CrN_2O_3$ (307.9) ber.: C, 46.77; H, 4.54; N, 9.08%.

Tricarbonyl(1,4,6,7-tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[d]-1,2,3,6-diazadiborin)-chrom(0) (IVc)

Darstellung erfolgt analog IVa aus 0.8 g IIIc (4.30 mmol) und 1.6 g $Cr(CO)_6$ (7.27 mmol). Durch Sublimation bei 165°C/10⁻³ Torr erhält man ein gelbes Produkt, das aus Acetonitril gelbe Nadeln vom Schmp. 274–275°C (Zers.) ergibt: 0.8 g (58%). Gef.: C, 48.20; H, 5.00; N, 8.61. $C_{13}H_{16}B_2CrN_2O_3$ (321.9) ber.: C, 48.45; H, 4.97; N, 8.70%.

Tricarbonyl(1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[d]-1,2,3,6-diazadiborin)-molybdän(0) (Va)

Analog zu IVa werden aus 0.85 g IIIa (5.38 mmol) und 2.5 g $Mo(CO)_6$ (9.47 mmol) 0.52 g Va (29%) erhalten (Sublimation 160°C/0.015 Torr), Schmp. 219–221°C. Gef.: C, 39.23; H, 3.49; N, 8.31. $C_{11}H_{12}B_2N_2MoO_3$ (337.8) ber.: C, 39.0; H, 3.55; N, 8.29%.

Tricarbonyl(1,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[d]-1,2,3,6-diazadiborin)-molybdän(0) (Vb)

Die Umsetzung von 1.5 g IIIb (8.72 mmol) mit 3.0 g $Mo(CO)_6$ (11.36 mmol) ergibt nach 24 h ein gelb-grünes Produkt, aus dem Vb nur unter Zersetzung sublimierbar ist. Deshalb wird mit Pentan extrahiert und im Hochvakuum getrocknet: 0.2 g (7%), Schmp. 133–135°C (Zers.). Gef.: C, 40.85; H, 3.96; N, 7.65. $C_{12}H_{14}B_2N_2MoO_3$ (351.8) ber.: C, 40.90; H, 3.98; N, 7.96%.

Tricarbonyl(1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[d]-1,2,3,6-diazadiborin)-wolfram(0) (VIa)

Ausgehend von 0.3 g IIIa (1.90 mmol) und 1.34 g $W(CO)_6$ (5.00 mmol) erhält man nach 70 h Reaktionsdauer orange-gelbe Kristalle (Subl. 150°C/10⁻³ Torr). 0.1 g (12%), Schmp. 230–233°C (Zers.) Gef.: C, 31.80; H, 2.97; N, 6.58. $C_{12}H_{11}B_2N_2O_3W$ (425.7) ber.: C, 31.76; H, 2.82; N, 6.58%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren Dr. Berg und Mbonimana sowie Dr. Steinbach und Kunkel gilt unser Dank für die Aufnahme von ¹¹B- und ¹³C-NMR- sowie Massenspektren.

Literatur

- 1 W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 286.
- 2 G. Augustin, Dissertation Universität Würzburg, 1976.
- 3 W. Siebert und R. Full, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 55.
- 4 B. Asgarouladi, R. Full, K.-J. Schaper und W. Siebert, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 34.
- 5 E.O. Fischer und K. Öfele, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 2532; 91 (1958) 2395.
- 6 H. Werner, R. Prinz und E. Decklemann, *Chem. Ber.*, 102 (1965) 95.
- 7 E.O. Fischer, N. Kriebitsch und R.D. Fischer, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 3214.
- 8 G.M. Bodner und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 360; W.R. Jackson, C.F. Pincombe, I.D. Rae und S. Thapebinkarn, *Aust. J. Chem.*, 28 (1975) 1535; B.P. Roques, C. Segard, S. Combrisson und F. Wehrli, *J. Organometal. Chem.*, 73 (1974) 327.
- 9 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR spectroscopy*, Academic Press, London, 1972, S. 31.
- 10 W. Strohmeier und H. Hellmann, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1877.
- 11 B. Deubner, H.P. Fritz, C.G. Kreiter und K. Öfele, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 289.
- 12 R. Götzke und H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, 145 (1978) 151.
- 13 R.D. Fischer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165.
- 14 H.P. Fritz und J. Manchot, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 171.
- 15 D.M. Adams und A. Squire, *J. Chem. Soc.*, (A) (1970) 814.
- 16 J. Müller und P. Göser, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3314.
- 17 J. Müller und K. Fenderl, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3128.
- 18 H. Schmidt, Diplom-Arbeit, Universität Marburg, 1976.