

DERIVATE DES BORABENZOLS

XVII *. TRICARBONYL(1-METHYLBORINATO)CHROM-DERIVATE

G.E. HERBERICH* und D. SÖHNEN

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 25. März 1983)

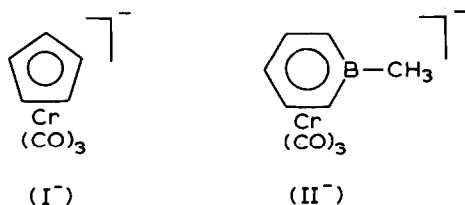
Summary

The reaction of $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3]$ with $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ provides a simple route to tricarbonyl(1-methylborinato)chromium derivatives such as $\text{Na}[(\text{CH}_3\text{BC}_5\text{H}_5)\text{-Cr}(\text{CO})_3] \cdot 2[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}]$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][(\text{CH}_3\text{BC}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$, $\text{Hg}[(\text{CH}_3\text{BC}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, and $(\text{CH}_3\text{BC}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3]$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ erschliesst einen einfachen Zugang zu Tricarbonyl(1-methylborinato)chrom-Derivaten wie $\text{Na}[(\text{CH}_3\text{BC}_5\text{H}_5)\text{-Cr}(\text{CO})_3] \cdot 2[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}]$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][(\text{CH}_3\text{BC}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$, $\text{Hg}[(\text{CH}_3\text{BC}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ und $(\text{CH}_3\text{BC}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$.

Die Chemie der (Borinato)metall-Komplexe ist mehrfach zusammenfassend dargestellt worden [2–5]. Von Chrom sind bisher nur zwei Borabenzol-Derivate, nämlich die dem Chromocen analogen Verbindungen $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5), dargestellt worden [6]. Wir beschreiben hier einige Versuche, die das Ziel hatten, einen Zugang zu (Borinato)tricarbonylchrom-Derivaten zu finden. Wir haben

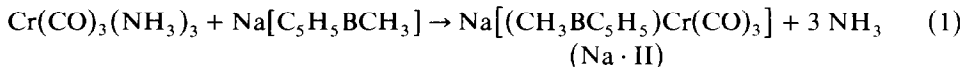


* Für XVI. Mitteilung siehe Lit. 1.

uns dabei an den klassischen Arbeiten von E.O. Fischer et al. zur Chemie des Tricarbonyl(cyclopentadienyl)chromat-Ions (I^-) [7,8] orientiert und das entsprechende Tricarbonyl(1-methylborinato)chromat-Ion (II^-) als Zielverbindung gewählt.

Ergebnisse

In Anlehnung an die bekannte Reaktion von $Cr(CO)_6$ mit NaC_5H_5 in DMF, die bei 110–130°C glatt zu $Na[(C_5H_5)Cr(CO)_3]$ ($Na \cdot I$) führt [7], haben wir das reaktivere $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ (Erstbeschreibung: Lit. 9; praktische Synthese: Lit. 10; Verwendung zur Darstellung von (Aren)tricarbonylchrom-Komplexen: Lit. 11) mit Natrium-(1-methylborinat), $Na[C_5H_5BCH_3]$, zugänglich aus $Co(C_5H_5BCH_3)_2$ [12] durch Cyanid-Abbau [13], in Dioxan gemäss Gl. 1 umgesetzt. Zwischen 90–100°C tritt Ligandensubstitution ein, erkennbar an einer lebhaften Ammoniak-Entwicklung. Beim Abkühlen der heiss filtrierte Lösung des Produktes $Na \cdot II$ kristallisiert dieses als Dioxan-Solvat $Na[(CH_3BC_5H_5)Cr(CO)_3] \cdot 2[O(C_2H_4)_2O]$ (III) in Form blassgelber, sehr luftempfindlicher, feiner Nadeln aus. Natrium-(1-phenylborinat) reagiert im wesentlichen analog, doch tritt als störende Nebenreaktion auch Komplexierung an der Phenyl-Gruppe ein.



Aus wässrigen Lösungen von III lassen sich erwartungsgemäss das gelbe Phosphonium-Salz $[P(C_6H_5)_4][(CH_3BC_5H_5)Cr(CO)_3]$ (IV) und das tiefgelbe, völlig licht- und luftbeständige Quecksilber-Derivat $Hg[(CH_3BC_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ (V) ausfallen.

(Borinato)tricarbonylchromat-Ionen sind isoelektronisch mit (Borinato)tricarbonylmangan-Komplexen $(RBC_5H_5)Mn(CO)_3$ ($R = CH_3$ [14], $R = C_6H_5$ (Darstellung: Lit. 15; Röntgenstrukturanalyse: Lit.16)). Von daher entsprechen ihre 1H -NMR-Daten der Erwartung. Die $\nu(CO)$ -Frequenzen (Tabelle 1) der (Borinato)tricarbonylchromat-Derivate zeigen im Vergleich zu entsprechenden Verbindungen der Cyclopentadienyl-Reihe das höhere Acceptorvermögen des Borabenzol-Rings. Die Störung der lokalen C_{3v} -Symmetrie der $M(CO)_3$ -Gruppierung durch den Gegenliganden in IV führt zur Aufspaltung der $\nu(CO)$ -Bande der Rasse E (in C_{3v} -Umgebung) in zwei Banden (der Rassen A' und A'' in C_s -Umge-

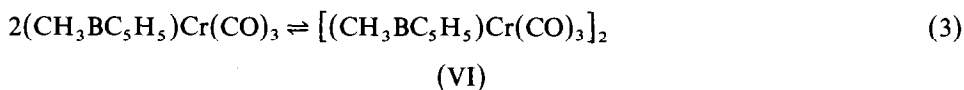
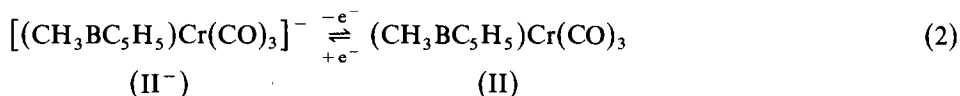
TABELLE 1
INFRAROT-BANDEN IM $\nu(CO)$ -BEREICH

Komplex	Solvens	$\nu(CO)$ (cm^{-1})
$Na[(CH_3BC_5H_5)Cr(CO)_3] \cdot 2[O(C_2H_4)_2O]$ (III)	THF	1910s, 1820s, 1776s
$Na[(C_5H_5)Cr(CO)_3]$ [17]	THF	1897s, 1793s, 1743s
$[P(C_6H_5)_4][(CH_3BC_5H_5)Cr(CO)_3]$ (IV)	THF	1909s, 1813s, 1802s
$Hg[(CH_3BC_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ (V)	CS ₂	1991m, 1968s, 1918m, 1903s
$Hg[(C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ [18]	CS ₂	1983m, 1956s, 1902m, 1880s
$(CH_3BC_5H_5)Cr(CO)_3H$ (VIII)	Pentan	2023s, 1960s, 1948s, 1915w(sh), 1895w(sh)
$(C_5H_5)Cr(CO)_3H^a$	Pentan	2018s, 1942s, 1938s, 1906w, 1888w

^a Eigene Vergleichsmessung.

bung); diese Aufspaltung ist in IV (11 cm^{-1}) von gleicher Grössenordnung wie bei den erwähnten (Borinato)tricarbylmangan-Verbindungen ($5\text{--}14 \text{ cm}^{-1}$). Dagegen zeigt das Natrium-Salz III in THF eine viel ausgeprägtere Aufspaltung (44 cm^{-1}) genau wie $\text{Na}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (50 cm^{-1} , trotz des symmetrischen Gegenliganden) [17], die auf eine spezifische Kontakt-Ionenpaar-Wechselwirkung ($\text{Na}^+ \cdots \text{OCCr}$) zurückzuführen ist (vgl. in Lit. 17 zitierte Lit.). Das Hg-Derivat V schliesslich ist analog der bekannten Verbindung $\text{Hg}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ [7,19]; für beide Verbindungen sind lineare kovalente Metall-Quecksilber-Metall-Verknüpfungen anzunehmen, wie z.B. für $\text{Hg}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ [20], $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ [21] und $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ [22,23] röntgenographisch belegt.

Zur Charakterisierung der Redox-Eigenschaften von Tricarbyl(1-methylborinato)chromat-Ionen (II^-) wurden die Salze III und IV in Acetonitril cyclovoltammetrisch vermessen. Man findet einen elektrochemisch reversiblen Redox-Prozess bei dem Mittelpotential $\bar{E} + 0.013 \text{ V}$ gegen die GKE. Der analoge Prozess für I^- [24] wird ebenfalls in Acetonitril bei $\bar{E} - 0.275 \text{ V}$ registriert. Die Borylen-Verschiebung [25–27], das heisst die anodische Potentialänderung beim gedachten Übergang von I^- zu II^- ist mit 0.29 V vergleichsweise mässig ausgeprägt [25–27]. In enger Anlehnung an die Befunde von Vahrenkamp et al. [24] an I^- ist das für II^- gefundene Cyclovoltammogramm durch die Gl. 2 und 3 zu deuten. Wir nehmen also an, dass das Anion II^- zum Radikal II reversibel oxidiert wird, welches mit dem Zweikern-Komplex VI in mobilem Gleichgewicht steht; weitere Befunde, die diese Interpretation stützen würden, liegen jedoch nicht vor.



Aus wässrigen Lösungen von III lässt sich mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder mit H_3PO_4 , nicht dagegen mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, das gelbe Hydrid $(\text{CH}_3\text{BC}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ (VII) ausfällen. Das Hydrid VII ist demnach deutlich saurer als $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$ [7]. Es ist thermisch noch empfindlicher als $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$. Bei Versuchen zur Reindarstellung von VII sind daher im besten Fall nur grüne Pulver erhalten worden, die neben dem Hydrid VII bereits einen Anteil des vermutlich blaugrünen Zweikernkomplexes VI enthalten haben.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft mit Stickstoff als Schutzgas und mit sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Natrium-tricarbyl(1-methylborinato)chromat-Dioxan(1/2) (III)

Man suspendiert 600 mg (5.3 mmol) Natrium-(1-methylborinat) [13] und 1000 mg $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ [10] in 60 ml Dioxan und erhitzt unter Rühren langsam auf 120°C Badtemperatur. Die Gasentwicklung setzt bei 90°C ein und ist nach 10 min weitgehend beendet. Man erhitzt noch 3 h unter Rückfluss und filtriert die orange-farbene Reaktionslösung heiss durch eine G3-Heberfritte, die dabei mit einem Fön

leicht geheizt werden muss. Das Produkt III kristallisiert beim Abkühlen auf 0°C aus. Man filtriert ab, wäscht mit wenig kaltem Dioxan, dann dreimal mit 10 ml Pentan, trocknet 2 h im Hochvakuum und erhält so 2.20 g (5.16 mmol, 97%) hellgelbe Nadeln; Zers.-P. 175°C, auch in festem Zustand sehr luftempfindlich. Gef.: C, 47.83; H, 5.71; Cr, 12.07; Na, 5.30; C₁₇H₂₄BCrNaO₇ ber.: C, 47.91; H, 5.68; Cr, 12.20; Na, 5.39%. ¹H-NMR-Spektrum (δ-Werte (ppm), THF-d₈, 60 MHz, gg. int. TMS): 5.23 dd (3-H, 5-H), 4.65 t (4-H), 3.75 d (2-H, 6-H), 3.54 s (2 O(C₂H₄)₂O), 0.39 s (CH₃); J₂₃ 9.0; J₃₄ 6.0 Hz. ¹¹B-NMR-Spektrum (D₂O): δ 24.6 ppm gg. ext. BF₃ · O(C₂H₅)₂.

Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(1-methylborinato)chromat(IV)

Zu 290 mg (0.68 mmol) III in 20 ml Wasser gibt man 250 mg (0.67 mmol) [P(C₆H₅)₄]Cl in 30 ml Wasser. Der voluminöse gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Kristallisation aus THF/Pentan liefert 300 mg (0.53 mmol, 79%) gelbe Kristalle; Schmp. 129–130°C; in festem Zustand wenig luftempfindlich, in Lösung sehr luftempfindlich. Gef.: C, 69.89; H, 5.00; C₃₃H₂₈BCrO₃P ber.: C, 69.98; H, 4.98%. ¹H-NMR-Spektrum (δ-Werte (ppm), Aceton-d₆, 60 MHz, gg. int. TMS): 7.85 m (4 C₆H₅), 5.22 dd (3-H, 5-H), 4.58 t (4-H), 3.74 d(d) (2-H, 6-H), 0.38 s (CH₃); J₂₃ 9.0, J₃₄ 6.0, J₂₄ 1.6 Hz. ¹¹B-NMR-Spektrum (THF-d₈): δ 23.1 ppm gg. ext. BF₃ · O(C₂H₅)₂.

Mercuriobis[tricarbonyl(1-methylborinato)chrom] (V)

Zu einer Lösung von 500 mg (1.17 mmol) III in 50 ml Wasser tropft man eine gesättigte wässrige Lösung von Hg(CN)₂, bis der Niederschlag ausflockt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und wenig Methanol gewaschen und getrocknet. Kristallisation aus THF/Pentan liefert 330 mg (0.50 mmol, 86%) orangefarbene Kristalle; Zers.-P. 99–100°C; luftbeständig. Gef.: C, 33.05; H, 2.57; C₁₈H₁₆B₂Cr₂HgO₆ ber.: C, 33.03; H, 2.45%. ¹H-NMR-Spektrum (δ-Werte (ppm), THF-d₈, 270 MHz, gg. int. TMS): 5.90 t (4-H), 5.76 „t“ (3-H, 5-H), 4.88 d (2-H, 6-H), 0.60 s (CH₃); J₂₃ 8.8, J₃₄ 5.9 Hz. ¹¹B-NMR-Spektrum (THF-d₈): δ 26.7 ppm gg. ext. BF₃ · O(C₂H₅)₂. MS(70 eV): m/e (I_{rel.}, ≥ 10%) 654 (3; M⁺), 286 (39; Cr₂L₂⁺ mit L = C₅H₅BCH₃), 234 (50; CrL₂⁺), 227 (56; LCr(CO)₃⁺), 200 (92; Hg⁺), 199 (100; LCr(CO)₂⁺), 171 (100; LCr(CO)⁺), 143 (100; CrL⁺), 52 (99; Cr⁺).

Elektrochemische Messungen

Gemessen wurde mit der früher beschriebenen Messanordnung [26]; als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelektrode verwendet, die durch eine Asbestfritte mit der Messlösung in Verbindung steht (Metrohm EA 404). Lösungsmittel: CH₃CN; Leitsalz: [N(C₄H₉)₄]PF₆ (0.1 mol l⁻¹); Konzentration an III bzw. IV: 10⁻³ mol l⁻¹.

Für IV ist $\bar{E} = (E_p^a + E_p^k)/2 = 0.013$ V gg. GKE; $E_p^a - E_p^k = 60$ mV bei 20 mV/s und 80 mV bei 500 mV/s; das Peakstromverhältnis i_p^a/i_p^k kann nicht genau gemessen werden weil das Radikal II bei wenig anodischerem Potential weiter oxidiert wird; $i_p^a/i_p^k \approx 1$. Für III ist ebenfalls $\bar{E} 0.013$ V.

Tricarbonylhydrido(1-methylborinato)chrom (VII)

Zu 500 mg (1.17 mmol) III in 20 ml Wasser fügt man 30 ml Diethylether und säuert unter Rühren mit H₃PO₄ an. Der ausfallende hellgelbe Niederschlag wird von

der organischen Phase aufgenommen und gelöst. Die Etherphase wird dreimal mit 10 ml Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Abblasen des Solvens mit einem Stickstoffstrom und kurzes (!) Trocknen am Vakuum liefert ein grünes, sehr luftempfindliches und zersetzliches Pulver, welches sich im Hochvakuum schnell zu einem braunschwarzen Öl zersetzt. $\delta(^1\text{H}) - 5.38$ ppm gg. int. TMS in Benzol- d_6 für Cr-H-Bindung; vgl. $\delta(^1\text{H}) - 5.72$ ppm unter gleichen Bedingungen für $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$. MS(70 eV): m/e ($I_{\text{rel.}}$) 370 (2; $\text{L}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_3^+$ mit $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3$), 286 (12; Cr_2L_2^+), 234 (15; CrL_2^+), 228 (4; $\text{LCr}(\text{CO})_3\text{H}^+$), 227 (3; $\text{LCr}(\text{CO})_3^+$), 200 (6; $\text{LCr}(\text{CO})_2\text{H}^+$), 199 (8; $\text{LCr}(\text{CO})_2^+$), 172 (9; $\text{LCr}(\text{CO})\text{H}^+$), 171 (11; $\text{LCr}(\text{CO})^+$), 144 (26; LCrH^+), 143 (60; CrL^+), 91 (49; L^+), 52 (100; Cr^+).

Dank

Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. U. Koelle für die elektrochemischen Messungen. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie grosszügig gefördert.

Literatur

- 1 G.E. Herberich und A.K. Naithani, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 1.
- 2 G.E. Herberich in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Herausgeber), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 381.
- 3 W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 301.
- 4 R.N. Grimes, *Coord. Chem. Rev.*, 28 (1979) 47.
- 5 C.W. Allen und D.E. Palmer, *J. Chem. Ed.*, 55 (1978) 497.
- 6 G.E. Herberich und W. Koch, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 816.
- 7 E.O. Fischer, W. Hafner und H.O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 47.
- 8 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim, 1971, S. 156.
- 9 W. Hieber, W. Abeck und H.K. Platzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 280 (1955) 252.
- 10 G.A. Razuvaev, A.N. Artemov, A.A. Aladjin und N.I. Sirotkin, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 131.
- 11 G.A. Moser und M.D. Rausch, *Synth. React. Inorg. Met.Org. Chem.*, 4 (1974) 37.
- 12 G.E. Herberich und G. Greiss, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3413.
- 13 G.E. Herberich, H.J. Becker, K. Carsten, C. Engelke und W. Koch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2382.
- 14 G.E. Herberich, B. Hessner und T.T. Kho, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 1.
- 15 G.E. Herberich und H.J. Becker, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 764.
- 16 G. Huttner und W. Gartzke, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3786.
- 17 M.Y. Darensbourg, P. Jimenez, J.R. Sackett, J.M. Hanckel und R.L. Kump, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1521.
- 18 R.D. Fischer und K. Noak, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 125.
- 19 E.O. Fischer und W. Hafner, *Z. Naturforsch. B*, 10 (1955) 140.
- 20 M.M. Mickiewicz, C.L. Raston, A.H. White und S.B. Wild, *Aust. J. Chem.*, 30 (1977) 1685.
- 21 G.M. Sheldrick und R.N.F. Simpson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1005.
- 22 W. Clegg und P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3572.
- 23 M.L. Katcher und G.L. Simon, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1651.
- 24 Th. Maddach und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1301.
- 25 U. Koelle, *Inorg. Chim. Acta*, 47 (1981) 13.
- 26 U. Koelle, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 225.
- 27 U. Koelle, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 327.