

## Tricarbonyl(diphenylborylbenzol)chrom(0)

Jürgen Deberitz, Karl Dirscherl und Heinrich Nöth\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
D-8000 München 2, Meiserstraße 1

Eingegangen am 23. März 1973

Diphenylborbromid reagiert mit Bis[tricarbonyl(phenyl)chromio]quecksilber (1) zu Tricarbonyl(diphenylborylbenzol)chrom(0) (2), dessen spektroskopische Daten auf eine geringere  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem Boratom und den Phenylgruppen, verglichen mit dem freien Liganden, hinweisen.

### Tricarbonyl(diphenylborylbenzene)chromium(0)

Diphenylboron bromide reacts with bis[tricarbonyl(phenyl)chromio]mercury (1) to yield tricarbonyl(diphenylborylbenzene)chromium(0) (2), whose spectroscopic data indicate weaker  $\pi$ -bonding between the boron atom and the phenyl groups as compared to the free ligand.

Bor-substituierte Aromatenkomplexe sind vor allem vom Ferrocen bekannt. Letztere erhält man aus Ferrocen und Dibortetrachlorid<sup>1)</sup>, aus lithiiertem Ferrocen und Borsäureester<sup>2,3)</sup> oder nach einer reduzierenden Friedel-Crafts-Reaktion aus Ferrocen,  $\text{BCl}_3$ , Al und  $\text{AlCl}_3$ <sup>4)</sup>. Obwohl die  $\text{BX}_2$ -Gruppe einen starken mesomeren Effekt ausüben sollte, zeigen die polarographisch bestimmten Redoxpotentiale, daß durch die Einführung der Borylgruppe das Redoxverhalten des Ferrocens kaum beeinflusst wird<sup>1)</sup>. Dies ist insofern überraschend, als etwa in (Benzoessäureester)tricarbonylchrom der induktive und mesomere Effekt der Alkoxycarbonylgruppe den Abzug von  $\pi$ -Elektronendichte durch die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe hindert<sup>5)</sup>.

Bei boryl-substituiertem (Benzol)tricarbonylchrom müßten sich die elektronischen Effekte der  $\text{X}_2\text{B}$ -Gruppierung nicht nur in den CO-Valenzschwingungen spiegeln, sondern auch in der Abschirmung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns, die u. U. auch auf eine Metall-Bor-Wechselwirkung ansprechen könnte.

Für die Synthese von boryl-substituierten (Benzol)tricarbonylchrom-Verbindungen bieten sich folgende Möglichkeiten: a) Reaktion von Li-substituiertem (Benzol)tricarbonylchrom mit Borhalogeniden, b) Umsetzung von Bis[tricarbonyl(phenyl)chromio]quecksilber (1) mit Borhalogeniden, c) Einwirkung von Phenylboranen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  oder dessen Derivate.

<sup>1)</sup> J. C. Kotz und E. W. Post, Inorg. Chem. **9**, 1661 (1970).

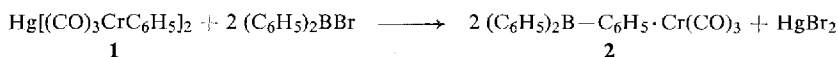
<sup>2)</sup> G. Marr, R. E. Moore und B. W. Rockett, J. Chem. Soc. C **1968**, 24.

<sup>3)</sup> H. Shechter und J. F. Helling, J. Org. Chem. **26**, 1034 (1961).

<sup>4)</sup> S. McVey, I. G. Morrison und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. C **1967**, 1847.

<sup>5)</sup> G. Klopman und K. Noak, Inorg. Chem. **7**, 579 (1968).

Obwohl bei der Einwirkung von Triphenylboran auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in siedendem Dibutyl-äther  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -haltige Aromatenkomplexe entstehen, konnte keine definierte Verbindung isoliert werden<sup>6)</sup>. Aus **1**<sup>7)</sup> und Diphenylborbromid<sup>8)</sup> wurde hingegen gemäß



Tricarbonyl(diphenylborylbenzol)chrom(0) (**2**) erhalten, über das wir hier berichten.

Das luftempfindliche, orangerote **2** ist monomer. Sein bandenreiches IR-Spektrum zeigt drei starke CO-Banden bei 1981, 1922 und 1913  $\text{cm}^{-1}$ . Somit ist die lokale  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe aufgehoben. Im (Benzol)tricarbonylchrom finden sich die Schwingungen der CO-Gruppen bei 1987 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) und 1917  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{A}_1$  und E), in **1** liegen sie bei 1957 und 1882  $\text{cm}^{-1}$ . Hieraus folgt, daß in Bezug auf (Benzol)tricarbonylchrom die Diphenylborylgruppe den  $\pi$ -gebundenen Liganden negativiert und daß insbesondere in **1** sehr viel Ladungsdichte von der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe entsprechend der beachtlichen Verschiebung von  $\nu\text{CO}$  zu kleineren Wellenzahlen übernommen wird. Hierin drückt sich der elektropositive Charakter der Substituenten  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}$  und Hg aus. Verbunden damit ist wohl eine erhöhte Reaktivität<sup>7)</sup> als Folge einer polaren  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Bindung.

Die Übernahme von Elektronendichte durch die  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe zeigt sich auch im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **2**. Während der freie Ligand, Triphenylboran, eine chemische Verschiebung von  $\delta^{11}\text{B} -60$  ppm<sup>9)</sup> aufweist, liegt das mäßig breite  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal von **2** tieffeldverschoben bei  $\delta -66,4 \pm 1,2$  ppm<sup>10)</sup>. Da  $\delta^{11}\text{B}$  sehr gut linear mit der  $\pi$ -Elektronendichte korreliert<sup>11)</sup>, bedeutet der beobachtete Abschirmungsverlust, daß in **2** die  $\pi$ -Wechselwirkung des Bors mit den Phenylgruppen geringer ist. Hinzu kommt vermutlich eine stärkere Verdrillung aller am Bor gebundenen Gruppen, die durch die sterisch anspruchsvolle  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe hervorgerufen wird.

Die Belegung der Phenylringe des Diphenylquecksilbers mit  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen hat nicht nur die bekannte Hochfeldverschiebung der Ringprotonensignale zur Folge, sondern bewirkt, daß das Multiplett der Phenylprotonen von Diphenylquecksilber (stärkstes Signal bei  $\delta -7,30$  ppm in THF) in ein scharfes Singulett übergeht ( $\delta -5,43$  ppm in THF, iTMS,  $h_{1/2}$  3 Hz) und somit eine scheinbare Äquivalenz aller Protonen des Phenylringes aufzeigt. Im Gegensatz dazu zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** zwei Signalgruppen um  $\delta -7,4$  und  $-4,7$  ppm im Flächenverhältnis 2,1:1. Damit ist die Struktur von **2** als Tricarbonyl(diphenylborylbenzol)chrom belegt. Die Signalgruppe bei  $\delta -7,4$  ppm zerfällt in zwei Multipletts bei  $\delta -7,63$  und  $-7,26$  ppm. Das gemessene Flächenverhältnis von  $\approx 4:6$  spricht dafür, daß erstere den *ortho*-

<sup>6)</sup> Erhalten wurden gelbe bzw. orangerote Kristalle, deren C/H-Analyse auf das Vorliegen von  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_3$  bzw.  $\text{O}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2 \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_3$  hinweist.

<sup>7)</sup> G. A. Razuvayev, G. G. Petuchov, A. N. Artemov und N. I. Sirotkin, J. Organomet. Chem. **37**, 313 (1972).

<sup>8)</sup> Unübersichtlicher verlaufen Reaktionen mit Phenylbordiobromid oder Borbromid. Es entsteht u. a. (Benzol)tricarbonylchrom.

<sup>9)</sup> H. Landesman und R. E. Williams, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2663 (1961); C. D. Gord und D. M. Ritter, ebenda **84**, 1162 (1962).

<sup>10)</sup> Standard  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , extern.

<sup>11)</sup> J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., im Druck.

Protonen, letztere den *meta*- und *para*-Protonen der nicht komplex gebundenen Phenylringe von **2** zuzuordnen sind. Die Hochfeldgruppe zeigt drei gut getrennte Multipletts bei  $\delta$   $-5.25$ ,  $-4.77$  und  $-4.35$  ppm (Flächenverhältnis 2:1:2), die wir den *meta*-, *para*- und *ortho*-Protonen der  $C_6H_5 \cdot Cr(CO)_3$ -Gruppe zuordnen<sup>12)</sup>. Durch die Komplexbildung wird eine bessere Aufspaltung der Protonen des komplex gebundenen  $C_6H_5$ -Ringes erreicht. Die Protonen des freien Liganden und der  $(C_6H_5)_2B$ -Gruppe in **2** zeigen bereits ein komplexes Multiplett. Deren bessere Aufspaltung in der komplex gebundenen Phenylgruppe ist wie bei den Phenyl(trimethylsilyl)-Komplexen des Tricarbonylchroms<sup>13)</sup> daher nur in einer Verstärkung der bereits im freien Liganden vorhandenen Unterschiede der magnetischen Umgebung der Protonen, nicht aber in einer Symmetriecerniedrigung durch gehinderte Rotation der  $Cr(CO)_3$ -Gruppe zu sehen.

Im Massenspektrum (70 eV) von **2** findet sich das Molekül-Ion ( $m/e = 378$ ) als relativ intensives Signal. Es wird unter Verlust von 2 Molekülen CO über  $(C_6H_5)_3BCr(CO)^+$  zu  $(C_6H_5)_3BCr^+$  abgebaut. Beobachtete metastabile Peaks belegen diese Fragmentierung. Außerdem ist gesichert, daß der Peak bei  $m/e = 242$ , der Triphenylboran zuzuordnen ist, nicht auf einen vor der Fragmentierung einsetzenden thermischen Zerfall von **2** in den freien Liganden zurückzuführen ist<sup>14)</sup>. Sowohl  $(C_6H_5)_3B$  als auch  $(C_6H_5)_3BCr$  treten auch als doppelt positiv geladene Ionen auf. Dem oben erwähnten Zerfall unter CO-Verlust steht die Abspaltung der Diphenylborylgruppe als  $(C_6H_5)_2B^+$  ( $m/e$  165) zur Seite. Für dieses Ion ist eine gute Delokalisierung der Ladung zu erwarten, so daß seine große Stabilität leicht zu verstehen ist.

## Experimenteller Teil

*Tricarbonyl(diphenylborylbenzol)chrom(0)* (**2**): Unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß fügt man zu einer Lösung von 626.9 mg Bis[tricarbonyl(phenyl)chromio]quecksilber (**1**)<sup>7)</sup> in 40 ml Cyclohexan 490 mg Diphenylborbromid<sup>8)</sup>. Nach 10stdg. Erhitzen auf 50 bis 70°C wurde das Unlösliche (hauptsächlich  $HgBr_2$ ) abgefrittet und die hellrote Lösung etwas eingengt. Aus der Lösung kristallisiert **2** in orangeroten Blättchen vom Schmp. 110–112°C. Ausbeute 94 mg (25%). **2** löst sich gut in Benzol, Toluol und etwas weniger gut in Cyclohexan. Es ist ziemlich luftempfindlich.

$C_{21}H_{15}BCrO_3$  (378.1) Ber. C 66.70 H 4.00 B 2.86 Cr 13.75

Gef. C 66.02 H 4.06 B 3.03 Cr 13.93

Mol.-Masse 378 (massenspektrometrisch)

Massenspektrum (aufgeführt sind nur diejenigen Peaks, die von den Isotopen  $^{11}B$  und  $^{52}Cr$  herrühren): 378 [6.6% relat. Häufigkeit,  $(C_6H_5)_3BCr(CO)_3^+$ ], 322 [8.7%,  $(C_6H_5)_3BCr(CO)^+$ ], 294 [100%,  $(C_6H_5)_3BCr^+$ ], 242 [3%,  $(C_6H_5)_3B^+$ ], 165 [9.3%,  $(C_6H_5)_2B^+$ ], 164 (9.1%,  $BC_{12}H_9^+$ ), 163 (9.0%,  $BC_{12}H_8^+$ ), 161 [0.12%,  $(C_6H_5)_3BCr(CO)^{2+}$ ], 147 [9.3%,  $(C_6H_5)_3BCr^{2+}$ ], 137 (6.6%,  $BC_{10}H_6^+$ ), 121 [1.3%,  $(C_6H_5)_3B^{2+}$ ], 113 (6.9%,  $BC_8H_6^+$ ), 87 (3.5%,  $BC_6H_4^+$ ), 61 (3.8%,  $BC_4H_2^+$ ), 52 (16.6%,  $Cr^+$ ).

<sup>12)</sup> A. Mangini und F. Taddei, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 8 (1968); J. T. Price und T. S. Sørensen, *Can. J. Chem.* **46**, 515 (1968).

<sup>13)</sup> D. Seyferth und D. L. Alleston, *Inorg. Chem.* **2**, 417 (1963); Th. F. Jula und D. Seyferth, *ebenda* **7**, 1245 (1968).

<sup>14)</sup> S. Pignataro und F. P. Lossing, *J. Organomet. Chem.* **11**, 571 (1968).