

[TRIS(METHYLTHIO)BORAN]CHROM(0)-TRICARBONYL*

HEINRICH NÖTH** UND ULF SCHUCHARDT

Institute für Anorganische Chemie der Universitäten Marburg/Lahn und München (Deutschland)

(Eingegangen den 21. April 1970)

SUMMARY

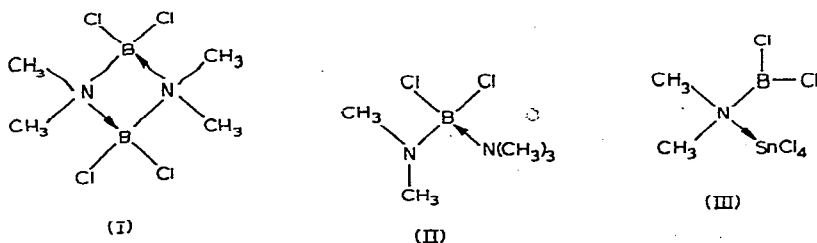
Tris(methylthio)borane displaces acetonitrile from $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in dioxane and yields yellow, sublimable [tris(methylthio)borane]chromium(0) tricarbonyl in low yield. The structure of the compound is discussed on the basis of IR and NMR spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Thioborsäuremethylester verdrängt in Dioxan Acetonitril von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und liefert in geringen Ausbeuten gelbes, sublimierbares [Tris(methylthio)boran]chrom(0)-tricarbonyl. Die Struktur der Verbindung wird auf Grund von IR- und KMR-Spektren diskutiert.

EINLEITUNG

Borverbindungen des Typs BX_3 zeichnen sich im allgemeinen durch typisch Lewis-acide Eigenschaften aus; basische Funktionen übernehmen sie nur dann, wenn die Substituenten X über geeignete freie Elektronenpaare verfügen. Beispielsweise verhält sich $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ amphoter, da es unter Bildung koordinativer B-N-Bindungen zu (I) dimerisiert^{1,2}, mit Trimethylamin zum 1/1-Addukt (II) reagiert³ und mit Zinntetrachlorid zu der Additionsverbindung (III).



* Teil der Dipolarbeit U. Schuchardt, Universität Marburg/Lahn, 1969.

** Autor, an den Anfragen zu richten sind: Institut für Anorganische Chemie der Universität, 8 München 2, Meiserstr. 1.

Aminoborane vom Typ $R_{3-n}B(NR'_2)_n$ ($n=1, 2, 3$) untersucht man erst seit kurzem bezüglich ihrer komplexbildenden Eigenschaften. Man kennt nun ihre Fähigkeit, als σ -Ligand⁴⁻⁹ oder π -Ligand¹⁰⁻¹³ zu wirken. Den zweiten Typ repräsentieren die Verbindungen $B[N(CH_3)_2]_3W(CO)_3$ ¹² oder $\{[(CH_3)_2N-BR-CH=CH_2]Fe(CO)_3\}-Br$ ¹³. Man kann allerdings annehmen, dass in diesen und auch in ähnlichen Komplexen das Stickstoffatom im wesentlichen eine Donor-, das Boratom hingegen eine Akzeptorfunktion übernimmt. Dies bedeutet, dass in den Komplexen von den beiden kanonischen Grenzformen (IVa) und (IVb), die man zur Beschreibung der B-N-Bindung in Aminoboranen heranzieht, (IVb) die Bindungsverhältnisse in Komplexen eventuell besser wiederzugeben imstande ist als (IVa). Ein Vergleich der physika-



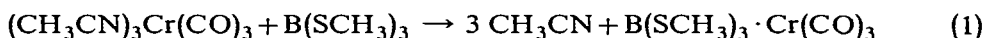
lischen Daten von Hexamethylbenzol-chrom-tricarbonyl mit Hexamethylborazin-chrom-tricarbonyl¹¹ weist auf grosse Ähnlichkeiten der beiden Verbindungen hin, und man kann daher den BN-Liganden in diesen und ähnlichen Verbindungen als "π-ähnlich" ansehen.

Als wesentlich bessere Komplexbildner als die Aminoborane erweisen sich die monomeren Phosphinoborane^{6,14}. Unter Berücksichtigung dieses Befundes sowie im Hinblick auf die Schwarzenbach-Pearson'sche Definition von Säure-Base-Wechselwirkungen sollten auch Mercaptoborane potentielle Liganden sein, ebenso wie andere organometallische Sulfide bzw. Organylthio-Verbindungen. Wir berichten hier über die Synthese eines [Tris(methylthio)boran]chrom-tricarbonyls.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Verbindung $B(SCH_3)_3$ ¹⁵ besitzt drei SR-Gruppen, die, einzeln oder insgesamt, eventuell auch als Chelat wirkend, Ligandenfunktion übernehmen können. Diese der Verbindung innewohnende Polyfunktionalität erschwert einerseits die Aufklärung von Reaktionen, lässt aber andererseits strukturell interessante Komplexe erwarten.

Tris(acetonitril)chrom(0)-carbonyl¹⁶ reagiert rasch mit $B(SCH_3)_3$. Bei der Umsetzung von $B(SCH_3)_3$ mit $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ verdrängt es nach (1) die gebundenen Acetonitrilmoleküle. Aus den entstehenden Produkten lässt sich das gelbe, in



Nadeln kristallisierende [Tris(methylthio)boran]chrom(0)-tricarbonyl in Hochvakuum als instabile Verbindung in Ausbeuten von 0.3–1 % isolieren. Auch ein [Tris(methylthio)boran]wolfram(0)-tricarbonyl scheint in Analogie zu (1) darstellbar; trotz Variation der Versuchsbedingungen blieb die Ausbeute an dieser Verbindung jedoch so gering, dass bisher nur eine spektroskopische nicht aber eine vollständige chemisch-analytische Untersuchung vorliegt.

$B(SCH_3)_3 \cdot Cr(CO)_3$ zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur zu grünen Produkten; bei raschem Aufheizen einer frisch dargestellten Probe im geschlossenen, N_2 -gefüllten Röhrchen schmilzt die Verbindung bei 58° unter Zersetzung. Sie ist extrem hydrolyseempfindlich und löst sich gut mit gelber Farbe in Benzol, Petrol-

TABELLE 1

IR-SPEKTRUM VON $B(SCH_3)_3$ (FLÜSSIGKEITSFILM) UND VON $B(SCH_3)_3 \cdot Cr(CO)_3$
Lösung in Dioxan bzw. Suspension in Nujol, cm^{-1} .

$B(SCH_3)_3$	$B(SCH_3)_3 \cdot Cr(CO)_3^a$	Zuordnung
2980 m ^b		} $\nu(CH_3)$
2918 st		
2823 m		
	1978 m	} $\nu(CO)$
	1942 st	
	1905 ms	
1432 (Sh)		} $\delta(CH_3)$
1422 st		
1312 m		
	1185 s	Komb.
995 (Sh)	1040 m-st	} $\rho(CH_3)$
984 st	1020 m-st	
	970 s	
928 m-st		} $\nu_{as}(BS_3)$
904 sst	875 st	
	830 s (br)	?
700 s	715 ss	} $\nu(M-CO)$
	648 sst	
	547 m	
	442 st	

^a Der Bereich von $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ sowie von $1450-1300\text{ cm}^{-1}$ ist von den Nujolbanden überdeckt.

^b Intensitäten: s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark, (Sh)=Schulter, (br)=breit.

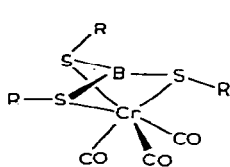
äther, Äther, Dioxan und Tetrahydrofuran. In der Tabelle 1 sind die IR-Spektren des freien Liganden¹⁶ und von $B(SCH_3)_3 \cdot Cr(CO)_3$ sowie die Zuordnungen der beobachteten Banden aufgeführt.

Im Bereich der CO-Valenzschwingung finden sich drei Banden, die sowohl in Nujol-Suspension als auch in Dioxanlösung beobachtet werden. Dies legt nahe, dass im Komplex die Entartung der E-Schwingungen, die man sonst bei Komplexen mit einem Metall-tricarbonylrest beobachtet, aufgehoben ist. Von Interesse ist ausserdem, dass von den Gerüstschwingungen des $B(SCH_3)_3$ -Teils des Moleküls, $\nu_{as}(BS_3)$ um 29 cm^{-1} langwellig verschoben wird, was man im Sinne einer Schwächung der B-S-Bindungen durch Komplexbildung interpretieren kann. Eine Erniedrigung der B-S-Bindungsordnung ist dann zu erwarten, wenn die Schwefelatome in $B(SCH_3)_3$ durch die Komplexbindung positiviert werden.

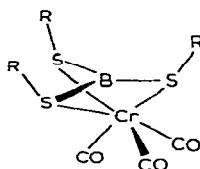
Nun sind in $B(SCH_3)_3$ sowohl die Schwefelatome als auch das B-Atom in der Lage, über Rückbindungen Metall-d-Elektronen zu akzeptieren und so negative Überschussladung vom Metall abzuziehen. An der Veränderung der CO-Frequenzen kann man bekanntlich nur den gemeinsamen Effekt der σ -Donor- und π -Akzeptorwirkung des Liganden beobachten. Verglichen mit [3,6,9-Trithiaundecan]chrom-tricarbonyl [$\nu(CO)$ 1936, 1818 cm^{-1} , Ref. 17], stellt $B(SCH_3)_3$ einen schwächeren Donor dar [$\nu(CO)$ 1978, 1942, 1905 cm^{-1}], da die CO-Valenzschwingungen ungleich weniger stark zu kleineren Wellenzahlen verschoben werden. Nimmt man an, dass die

σ -Donorwirkung beider Liganden angenähert gleich ist, so kommt dem Thioborsäureester eine stärkere Akzeptorfunktion zu. Diese wird offenbar vor allem vom Boratom übernommen, denn das scharfe ^{11}B -Kernresonanzsignal des Tris(methylthio)borans [$\delta(^{11}\text{B}) - 61.0$ ppm, Lit. ¹⁸ $- 66.2$ ppm] erfährt durch Komplexbildung eine beachtliche Hochfeldverschiebung um 41 ppm [$\delta(^{11}\text{B}) - 20$ ppm]. Das Signal wird gleichzeitig sehr breit, was auf eine Kopplung mit ^{53}Cr (Kernspin 3/2) oder auf entsprechende Relaxationseffekte hinweist. Die beachtlich bessere Abschirmung des Bors wird nur verständlich durch eine beträchtliche Metall-Bor-Wechselwirkung. Verglichen mit $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_3$ ¹² ist der Abschirmungsgewinn des Boratoms in $\text{B}(\text{SCH}_3)_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ bezogen auf den freien Liganden, ungleich grösser, denn im Aminoboran kommt der B-N-Bindung ein relativ hoher π -Bindungsanteil zu, so dass die Elektronendichte am Boratom bereits im freien Liganden relativ hoch ist, was für $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ nicht gilt. Ebenso wie für ungebundenes $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ nur ein einziges Signal im Protonenresonanzspektrum beobachtet wird [bei -2.37 ppm in Dioxanlösung relativ zu $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$], liefert auch eine Dioxanlösung von $\text{B}(\text{SCH}_3)_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ nur ein einziges Resonanzsignal das sich etwas zu höherem Feld verschoben findet (bei -2.29 ppm).

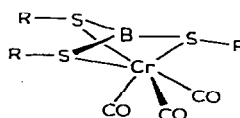
Für die Molekülstruktur von $\text{B}(\text{SCH}_3)_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ bringen wir auf Grund der hier aufgeführten spektroskopischen Daten ein Molekül mit C_3 -Symmetrie in Vorschlag. Danach wird die Bindung des $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ -Moleküls an den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest über die Schwefelatome bewerkstelligt, die Planarität des BS_3 -Gerüsts bleibt erhalten. Die freie p -Bahnfunktion des Boratoms kann mit s , p und d -Bahnfunktionen des Chroms in Wechselwirkung treten, wobei eine s - p -Überlappung besonders günstig ist. Für ein Molekül mit C_3 - oder C_{3v} -Symmetrie [(IV) bzw. (V)] werden allerdings nur zwei CO-Valenzschwingungen gefordert (eine in A , eine der Rasse E), während drei beobachtet wurden, die Entartung ist also aufgehoben. Möglich scheint, dass das PMR-Spektrum eine höhere Symmetrie des Moleküls vortäuscht, d.h. dass tatsächlich ein Molekül der Symmetrie C_s oder nur $C(\text{VI})$ vorliegt.



(IV)



(V)



(VI)

Die Untersuchung zeigt, dass $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ als dreizähliger Ligand fungiert. Dies legt nahe, dass auch Verbindungen des Typs $\text{XB}(\text{SR}')_2$, X_2BSR^* sowie die Borsulfol und andere BS-Heterocyclen bezüglich ihres komplexchemischen Verhaltens interessante Probleme aufwerfen werden. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

* Die instabile Verbindung $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{CH}_3\text{SB}(\text{CH}_3)_2$ wurde kürzlich dargestellt¹⁹. Ihr ^{11}B -Kernresonanzsignal ist im Vergleich zu dem von $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ praktisch unverändert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$B(SCH_3)_3$ erhielten wir nach Goubeau und Wittmeier¹⁵ in 87 proz. Ausbeute, $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ durch Umsetzung von $K_2H[Cr_2(CO)_6(OH)_3]$ ²⁰ mit Acetonitril¹¹. Die Absolutierung der Lösungsmittel erfolgte unter Reinststickstoff.

[Tris(methylthio)boran]chrom(0)-tricarboxyl

In einem 100 ml Schlenkkolben löst man 3 g $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ in 50 ml Dioxan und fügt unter Rühren die äquivalente Menge $B(SCH_3)_3$ zu. Man lässt etwa 3 Stdn. bei 40° reagieren, wobei sich eine dunkelbraune Lösung bildet. Es tritt praktisch keine CO-Entwicklung auf*. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 10 mm und 40° unterwirft man den Rückstand der Hochvakuumsublimation (Vakuum besser als 10^{-3} , zweckmässig 10^{-5} mm), wobei der Komplex zwischen 35 und 45° Badtemperatur an den Kühlfinger sublimiert, während Lösungsmittelreste und gebildetes $Cr(CO)_6$ in einer Kühlfalle auskondensieren. Man erhält 10–30 mg $B(SCH_3)_3 \cdot Cr(CO)_3$ vom Schmp. 58° (Zers.) in leuchtend gelben Nadeln. (Gef.: B, 3.8; Cr, 17.7; SCH_3 , 45.5%. $C_6H_9BCrO_3S_3$ ber.: 3.75; Cr, 18.05; SCH_3 , 49.0%.)

Erhitzt man bei der Sublimation zu stark ($>45^\circ$), so treten in verstärktem Masse grüne, ätherunlösliche Produkte auf.

Zu dem Komplex gelangt man auch, wenn man von $(Dioxan)_3Cr_2(CO)_6$ ²¹, ausgeht und dieses mit 80% der erforderlichen Menge $B(SCH_3)_3$ zur Reaktion bringt. Die Umsetzung von $(NH_3)_3Cr(CO)_3$ mit $B(SCH_3)_3$ liefert ein hellbraunes, ätherlösliches Produkt noch unbekannter Zusammensetzung, jedoch kein $B(SCH_3)_3 \cdot Cr(CO)_3$.

DANK

Frau H. Schell und Herr F. Geyer unterstützten uns bei den spektroskopischen Arbeiten; ihnen sei für ihre Hilfe auch an dieser Stelle gedankt.

LITERATUR

- 1 E. WIBERG UND K. SCHUSTER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 202 (1931) 37.
- 2 H. HESS, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 16 (1963) 74.
- 3 C. A. BROWN UND R. C. OSTHOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2340.
- 4 M. F. LAPPERT UND G. SRIVASTAVA, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1 (1965) 53.
- 5 R. SCHELL, Diplomarbeit, Universität München, 1967.
- 6 H. NÖTH, G. SCHMID UND Y. CHUNG, *Proceedings 8th ICCO, Wien*, 1964, S. 4B2.
- 7 G. S. KYKER UND E. P. SCHRAM, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2313.
- 8 P. KONRAD, Dissertation, Universität Marburg/Lahn, 1968.
- 9 R. SCHELL, Dissertation, Universität Marburg/Lahn, 1969.
- 10 H. NÖTH UND W. REGNET, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 352 (1967) 1.
- 11 R. PRINZ UND H. WERNER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 63.
- 12 H. WERNER, R. PRINZ UND E. DECKELMANN, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 95.
- 13 G. SCHMID, H. NÖTH UND J. DEBERITZ, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 282.
- 14 G. SCHMID, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 528.

* Eine stärkere CO-Entwicklung weist auf Verunreinigungen der Verbindungen bzw. des Lösungsmittels hin. Der Ansatz liefert dann praktisch kein $B(SCH_3)_3 \cdot Cr(CO)_3$.

- 14 K. MARGIOLIS, Diplomarbeit, Universität Marburg/Lahn, 1969.
- 15 J. GOUBEAU UND H. W. WITTMEIER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 270 (1952) 16.
- 16 A. CABANA, J. BRAULT UND J. M. LALANCETTE, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 377.
- 17 H. C. E. MANNERSKANTZ UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4454.
- 18 M. F. HAWTHORNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1345.
- 19 H. VAHRENKAMP, Privatmitteilung.
- 20 W. HIEBER, W. ABECK UND K. H. PLATZER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 280 (1955) 252.
- 21 H. WERNER UND E. DECKELMANN, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 564.

J. Organometal. Chem., 24 (1970) 435–440