

Notizen

Über ein Diazadiboretidin als 4-Elektronen-Donator gegenüber Chrom und Wolfram

*Klaus Delpy, Dieter Schmitz und Peter Paetzold**

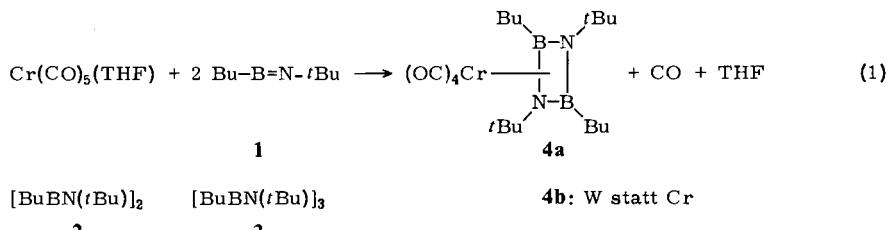
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 25. Januar 1983

On a Diazadiboretidine as Four-Electron Donor against Chromium and Tungsten

The iminoborane Bu–B=N–*t*Bu (**1**) is dimerized to the diazadiboretidine **2** by the catalytic action of *tert*-butyl isonitrile, being trimerized to the borazine **3** without a catalyst. The coordination compounds $\eta^4\text{--}[\text{BuBN}(\text{iBu})_2]_2 \cdot \text{M}(\text{CO})_4$ (**4a, b**) are formed from $(\text{OC})_5\text{M}(\text{THF})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) and either **1** or **2**. The chromium atom in **4a** is coordinated by four CO groups and the two nitrogen atoms of a non-planar molecule **2** at the vertices and by the two boron atoms of **2** above two adjoining faces of a distorted octahedron.

Die Untersuchung der Reaktivität monomerer Iminoborane^{1,2)} veranlaßte uns, das Butyl-(*tert*-butylimino)boran (**1**) als Ligand in Molekül-Verbindungen der Übergangsmetalle zu erproben. Wir fanden, daß sich **1** im Zuge der Umsetzung mit Cr(CO)₅(THF) zum entsprechenden 1,3,2,4-Diazadiboretidin [BuBN(*t*Bu)]₂ (**2**) dimerisiert, so daß die Verbindung η⁴-[BuBN(*t*Bu)]₂ · Cr(CO)₄ (**4a**) nach Gl. (1) in Form gelber Plättchen isoliert wird.



Die freie Verbindung **2** war uns zunächst nicht bekannt, da sich das bei tiefer Temperatur metastabile **1** bei 0 °C zum Borazin [BuBN(*t*Bu)]₃ (**3**) trimerisiert. Auf der Suche nach der Metallfreien Verbindung **2** fanden wir, daß sich **1** in Gegenwart von ≈ 0.1 mol *tert*-Butylisonitril je mol **1** nicht trimerisiert, sondern vollständig zur Verbindung **2** dimerisiert. Das Isonitril wird unverbraucht zurückgewonnen, katalysiert also die Dimerisierung von **1**. Das so gewonnene **2** ergibt mit Cr(CO)₅(THF) unter denselben Bedingungen wie **1** die Verbindung **4a** und mit W(CO)₅(THF) die analoge Verbindung **4b**.

Die Verbindung 2 wurde auf dem üblichen Wege charakterisiert. Zur Unterscheidung vom Borazin 3 erwies sich neben der osmotrischen Bestimmung der molaren Masse das $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei 43.0 ppm für 2 gegenüber 37.4 ppm für 3²⁾ als typisch.

Um **2** in das thermodynamisch vermutlich stabilere **3** überzuführen, haben wir eine Lösung von **2** in $[D_8]Toluol$ in einem abgeschlossenen NMR-Röhrchen auf 220°C erhitzt, ohne Erfolg jedoch, **2** überstand das Erhitzen ohne NMR-spektroskopisch nachweisbare Veränderung.

In der Verbindung **4a** ist das Cr-Atom verzerrt oktaedrisch von 4 CO-Gruppen und den beiden N-Atomen von **2** umgeben. Dies ergibt sich aus dem Vierbandenmuster im IR- $\nu(\text{CO})$ -Bereich, das für ein $M(\text{CO})_4$ -Fragment vom C_{2v} -Typ charakteristisch ist, in Übereinstimmung mit einer röntgenographischen Bestimmung der Molekül- und Kristallstruktur. Während wir für die freie Verbindung **2** aus Analogiegründen eine planare Struktur des Vierlings annehmen¹⁾, liegt **2** im Komplex mit Chrom nicht mehr planar vor. Die Cr – N-Abstände sind mit 220.5 bzw. 220.9 pm allerdings nur wenig kürzer als die Cr – B-Abstände von 235.8 bzw. 236.1 pm, und die beiden Dreiecke B1 – N1 – N2 und B2 – N1 – N2, die einen Winkel von 158.1° miteinander bilden, weichen nicht stark von der Coplanarität ab. Die Cr – B-Abstände weisen auf bindende Wechselwirkungen hin, wie sie durch eine Überlappung besetzter d-Orbitale des Chroms mit unbesetzten p-Orbitalen der Bor-Atome qualitativ einleuchtend beschrieben werden können. Der Elektronenfluß vom Metall zum Bor deutet sich in der Abschirmung der ^{11}B -Kerne an, für die eine chemische Verschiebung von 16.7 ppm gefunden wird, d. i. eine Hochfeldverschiebung um 26.3 ppm gegenüber freiem **2**. In der vergleichbaren Verbindung Tricarbonyl(hexamethylborazin)chrom beträgt die Hochfeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale gegenüber dem freien Borazin nur 11.5 ppm³⁾. Dagegen beobachtet man beim Übergang von **2** zu **4a** bzw. von $[\text{MeBNMe}]_3$ zu $\eta^6\text{-}([\text{MeBNMe}]_3) \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ die gleiche Hochfeldverschiebung bei den ^{14}N -NMR-Signalen, nämlich jeweils um 47 ppm. Ähnlich großen CrN-Wechselwirkungen in beiden Vergleichsverbindungen stehen offenbar stärkere CrB-Bindungen in **4a** gegenüber. Durch diese Wechselwirkungen werden die den B-Atomen benachbarten CO-Gruppen um 17.6° aus der linearen CCrC -Anordnung abgedrängt. Trotz dieser Wechselwirkungen bleiben beide B-Atome planar in die Koordinationssphäre ihrer drei nichtmetallischen Nachbaratome eingebettet (Winkelsumme 360°), was für die N-Atome nicht zutrifft (Winkelsumme 352°).

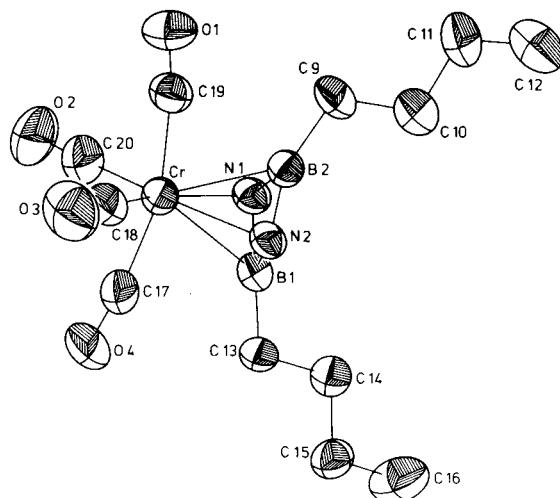


Abb. 1. Molekülstruktur von **4a** (ohne H-Atome und ohne die beiden *t*Bu-Gruppen)

Das Ringgerüst der 1,3,2,4-Diazadiboretidine ist isoelektronisch mit dem der Cyclobutadiene. Diese sind im Gegensatz zu jenen in freier Form bei Raumtemperatur im allgemeinen nicht isolierbar, dagegen sind sie als η^4 -Liganden mit quadratischer Symmetrie in Verbindungen der Über-

gangsmetalle seit langem bekannt. Wir legen hier die ersten Beispiele für Verbindungen zwischen einem Übergangsmetall und einem tetrahapto-gebundenen Diazadiboretidin vor.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Es ist nötig, unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff zu arbeiten. – NMR-Spektren: In CDCl_3 bei üblicher Standardisierung mit Jeol JNM-PS-100 (^{11}B) bzw. Bruker WH-270 (^1H , ^{13}C , ^{14}N).

2,4-Dibutyl-1,3-di-tert-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin (2): 5.5 g (22.2 mmol) Butyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]chlorboran werden in bekannter Weise in **1** und Me_3SiCl übergeführt²⁾. Nach Abziehen von Me_3SiCl im Hochvak. bei -40°C wird **1** in 20 ml Toluol von -50°C gelöst und diese Lösung langsam zu einer Lösung von 0.20 g (2.4 mmol) *tert*-Butylisonitril in 20 ml Toluol von -5°C getropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wird destillativ aufgearbeitet. Zunächst erhält man das Isonitril in der eingesetzten Menge zurück und dann bei Sdp. $48^\circ\text{C}/0.001$ Torr 2.1 g (68%) **2**. – $^1\text{H-NMR}$ (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 0.84 - 1.68$ (m; Bu), 1.19 (s; *tBu*). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 43.0$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.8$ (q; C-4 von Bu), 14.2 (t; C-1 von Bu), 26.3 und 26.5 (2 t; C-2 bzw. C-3 von Bu), 32.6 (q; C-2 von *tBu*), 49.3 (s; C-1 von *tBu*). – $^{14}\text{N-NMR}$: $\delta = 254$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2$ (278.1) Ber. C 69.10 H 13.05 N 10.07 Gef. C 68.87 H 12.87 N 10.04
Molmasse 266 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3)

Tetracarbonyl- η^4 -(2,4-dibutyl-1,3-di-tert-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin)chrom (4a): 1.1 g (5.0 mmol) Hexacarbonylchrom in 60 ml Tetrahydrofuran (THF) werden durch Bestrahlen in der bekannten Weise⁴⁾ in Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom übergeführt, die Lösung wird auf 50°C erwärmt und zu ihr eine auf -50°C gekühlte Lösung von **1** in 20 ml THF getropft, wobei **1** wie oben aus 5.5 g (22.2 mmol) der entsprechenden Vorstufe bereitet worden ist. Lösungsmittel und nicht umgesetztes Hexacarbonylchrom werden bei 40°C im Hochvak. entfernt und der Rest in warmem Hexan aufgenommen. In der Kälte kristallisiert die Verbindung **4a**, von der 1.6 g (33% bezogen auf die Vorstufe von **1** bzw. 72% bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$) erhalten werden; Schmp. 172°C (Zers.). Aus der Mutterlauge lassen sich durch Destillation bei $110^\circ\text{C}/0.001$ Torr 1.4 g (45%) **3** gewinnen, das aus überschüssigem **1** gebildet worden und anhand charakteristischer NMR-Daten leicht identifizierbar ist²⁾. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.99$ (t, $J = 7.05$ Hz; 6H, CH_3 von Bu), 1.10 (s; 18H, *tBu*), 1.40 – 1.68 (m; 12H, CH_2 von Bu). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 16.7$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.7$ (q; C-4 von Bu), 26.7 und 28.8 (2 t; C-2 bzw. C-3 von Bu), 31.5 (q; C-2 von *tBu*), 51.7 (s; C-1 von *tBu*), 222.8 und 227.7 (2 s; CO). – $^{14}\text{N-NMR}$: $\delta = 301$. – IR (Hexan): 2020 (st), 1928 (m), 1912 (st), 1895 cm^{-1} (st).

Kristall- und Molekülstruktur^{*}: Aus Hexan erhält man plättchenförmige Kristalle von **4a**; der vermessene Kristall hatte die Abmessungen $0.15 \times 0.10 \times 0.05$ mm 3 ; automatisches Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD 4; Mo- K_α -Strahlung; im Bereich $\Theta \leq 30^\circ$ wurden 2312 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ ausgewertet; Gitterkonstanten der monoklinen Zelle: $a = 3514.5(7)$, $b = 917.5(2)$, $c = 1700.2(3)$ pm, $\beta = 114.3(1)^\circ$, $V = 4.997 \cdot 10^9$ pm 3 , Raumgruppe $C2/2$; nach der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren betrug der ungewichtete R -Wert 0.052; Lageparameter, Abstände und Winkel siehe Tabelle 1.

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{CrN}_2\text{O}_4$ (442.1) Ber. C 54.33 H 8.21 N 6.34 Gef. C 54.10 H 8.18 N 6.42
Molmasse 443 (osmometr. in Hexan)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50329, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dieselbe Verbindung **4a** erhält man, wenn man zur selben Menge an Chrom-Komplex statt dem Iminoboran **1** das Diazadiboretidin **2** in einer Menge von 1.4 g (5.0 mmol) gibt. Nach der Aufarbeitung wie oben wurden 1.8 g (81%) **4a** erhalten.

Tab. 1. Lageparameter x , y , z der Atome X (in Vielfachen der Achsenlängen), U_{eq} -Werte (in $10^{-2} \cdot \text{pm}^2$), Abstände X-Y (in pm) und Winkel X-Y-Z (in Grad) für die Kristall- und Molekülstruktur von **4a** (in Klammern die Standardabweichung für die letzte Ziffer; zur Numerierung s. Abb. 1)

X	x	y	z	U_{eq}
Cr	0.11939 (2)	0.2086 (1)	0.43106 (5)	5.18 (2)
O1	0.3082 (1)	0.0788 (5)	0.5084 (3)	8.7 (1)
O2	0.4277 (1)	0.9812 (5)	0.0701 (3)	11.8 (2)
O3	0.3540 (1)	0.3407 (6)	0.3797 (3)	10.1 (1)
O4	0.0419 (1)	0.0620 (5)	0.4284 (3)	9.0 (1)
N1	0.1122 (1)	0.1862 (5)	0.2962 (2)	4.84 (9)
N2	0.1441 (1)	0.0202 (5)	0.3864 (2)	4.66 (9)
C1	0.0919 (1)	0.2884 (7)	0.2216 (3)	6.1 (1)
C2	0.1103 (2)	0.4421 (7)	0.2496 (4)	7.7 (2)
C3	0.0450 (2)	0.2930 (8)	0.1981 (4)	8.0 (2)
C4	0.1001 (2)	0.2358 (8)	0.1473 (3)	8.1 (2)
C5	0.3332 (2)	0.3891 (6)	0.0642 (3)	5.1 (1)
C6	0.3577 (2)	0.3190 (8)	0.0183 (4)	8.6 (2)
C7	0.3285 (2)	0.2814 (7)	0.1265 (4)	7.9 (2)
C8	0.2096 (2)	0.0648 (7)	0.0037 (4)	8.4 (2)
C9	0.1987 (1)	0.1963 (7)	0.3446 (3)	6.1 (1)
C10	0.2159 (2)	0.0985 (8)	0.2953 (4)	8.4 (2)
C11	0.2542 (2)	0.1640 (8)	0.2876 (4)	9.0 (2)
C12	0.2790 (2)	0.0696 (10)	0.2602 (5)	11.8 (2)
C13	0.4363 (1)	0.4321 (6)	0.2280 (3)	5.6 (1)
C14	0.4403 (2)	0.3640 (7)	0.3131 (3)	6.3 (1)
C15	0.4748 (2)	0.2492 (6)	0.3465 (3)	6.0 (1)
C16	0.4817 (2)	0.1919 (8)	0.4341 (4)	8.5 (2)
C17	0.0704 (2)	0.1126 (7)	0.4237 (3)	6.3 (1)
C18	0.3639 (2)	0.3220 (7)	0.4526 (3)	7.1 (2)
C19	0.1653 (2)	0.3359 (6)	0.4648 (3)	6.2 (1)
C20	0.0898 (2)	0.3757 (7)	0.4294 (4)	7.6 (2)
B1	0.1015 (2)	0.0395 (7)	0.3169 (4)	4.9 (1)
B2	0.1564 (2)	0.1439 (7)	0.3477 (4)	5.2 (1)

Tab. 1 (Fortsetzung)

X-Y	X-Y	Y-Y	
Cr-N1	221.0 (2)	C19-O1	115.7 (4)
Cr-N2	220.5 (2)	C20-O2	114.8 (4)
Cr-B1	235.8 (4)	B1-C13	157.6 (4)
Cr-B2	236.1 (4)	B2-C9	158.2 (4)
Cr-C17	189.0 (3)	N1-C1	150.0 (4)
Cr-C18	183.8 (4)	N2-C5	149.6 (4)
Cr-C19	188.0 (4)	C1-C2	154.2 (5)
Cr-C20	184.7 (4)	C1-C3	152.8 (4)
C17-O4	113.8 (4)	C1-C4	148.7 (5)
C18-O3	115.4 (4)	C5-C6	152.3 (5)
 X-Y-Z		X-Y-Z	
Cr-C17-O4	171.9 (2)	B2-N2-C5	133.5 (2)
Cr-C18-O3	179.0 (2)	N1-B2-C9	132.0 (3)
Cr-C19-O1	172.4 (2)	N2-B2-C9	134.9 (3)
Cr-C20-O2	178.2 (2)	N1-C1-C2	108.6 (3)
C17-Cr-C19	162.4 (2)	N1-C1-C3	108.9 (3)
C18-Cr-C20	94.1 (2)	N1-C1-C9	109.0 (3)
N1-B1-N2	91.5 (2)	N2-C5-C6	110.1 (3)
N1-B2-N2	92.0 (2)	N2-C5-C7	108.7 (3)
B1-N1-B2	85.9 (2)	N2-C5-C8	109.4 (3)
B1-N2-B2	86.4 (2)	B1-C13-C14	116.5 (2)
N1-B1-C13	134.4 (3)	C13-C14-C15	112.6 (3)
N2-B1-C13	133.0 (3)	C14-C15-C16	112.9 (3)
B1-N1-C1	133.8 (3)	B2-C9-C10	115.7 (2)
B1-N2-C5	132.2 (3)	C9-C10-C11	112.4 (3)
B2-N1-C1	132.6 (3)	C10-C11-C12	117.6 (3)

Tetracarbonyl- η^4 -(2,4-dibutyl-1,3-di-tert-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin)wolfram (4b): 2.0 g (5.7 mmol) Hexacarbonylwolfram in 70 ml THF werden in W(CO)₆(THF) übergeführt, und zu dieser Lösung werden bei 50 °C 1.6 g (5.8 mmol) **2** in 20 ml THF getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Absublimieren von W(CO)₆ i. Vak. erhält man aus Hexan 2.1 g (64%) **4b** in gelben Kristallen, Zers.-P. 131 °C. – ¹H-NMR: δ = 1.00 (t, J = 7.16 Hz; 6H, CH₃ von Bu), 1.15

(s; 18 H, *tBu*), 1.48 – 1.64 (m; 12 H, CH₂ von Bu). – ¹¹B-NMR: δ = 19.5. – IR (Hexan): 2020 (st), 1915 (st), 1888 cm⁻¹ (st). – MS: *m/e* = 574 (26%, M⁺), 546 (100; M – CO), 518 (12; M – 2 CO), 490 (84; M – 3 CO), 462 (60; M – 4 CO) u. a.

C₂₀H₃₆B₂N₂O₄W (574.0) Ber. C 41.85 H 6.32 N 4.88 Gef. C 41.52 H 6.45 N 4.78

¹⁾ P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).

²⁾ P. Paetzold und Ch. von Plotho, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982).

³⁾ H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, Chem. Ber. **102**, 95 (1969).

⁴⁾ W. Strohmeier, G. Matthias und D. von Hobe, Z. Naturforsch., Teil B **15**, 813 (1960).

[19/83]