

Pentacarbonylmetail-Komplexe des (*tert*-Butylimino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borans

Heinrich Nöth*, Wilfried Rattay und Ulrich Wietelmann

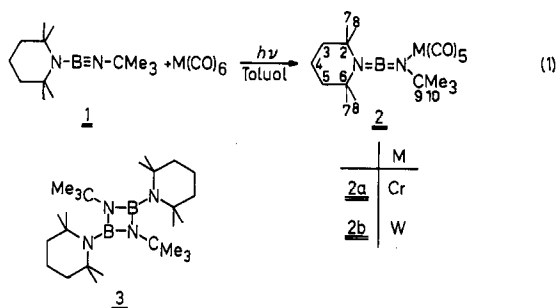
Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 12. Dezember 1986

Contributions to the Chemistry of Boron, 184¹⁾. — Pentacarbonylmetail Complexes of (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane

(*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**1**) reacts with Cr(CO)₆ or W(CO)₆ under photolytic conditions producing pentacarbonylmetail complexes **2**. The M(CO)₅ fragment coordinates to the *tert*-butylimino group. The X-ray structure analysis of **2a** shows an allene type structure with two distinctly different BN bonds (1.29, 1.36 Å) and a long CrN bond (2.22 Å).

Acetylene reagieren mit Metallocarbonylen zu einer Vielzahl unterschiedlicher metallorganischer Verbindungen²⁾. Im Fall zweikerniger Metallocarbonyle dominieren dabei Dimetalltetrahedrane³⁾. Die mit Acetylenen isoelektronischen Iminoborane RB≡NR' liefern mit Cr(CO)₆ unter Dimerisierung des Iminoborans zu cyclischen 1,3,2,4-Diazadiboretiden deren Tetracarbonylchrom-Komplexe (RB=NR')₂Cr(CO)₄⁴⁾, die als Analoga von Cyclobutadien-Komplexen aufgefaßt werden können. Verglichen mit Iminoborane RB≡NR' sind die Bor-Atome in Aminoiminoborane R₂N-B≡N-R' elektronisch und sterisch besser abgeschirmt⁵⁾. Daher könnte ihre Umsetzung mit Metallocarbonylen zu anderen Produkten führen. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die Einwirkung von Hexacarbonylen des Chroms und Wolframs auf (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**)⁶⁾ zeigt.



Die Photolyse von Cr(CO)₆ oder W(CO)₆ in Gegenwart von **1** führt unter CO-Entwicklung und Gelbfärbung gemäß Gl. (1) zu den Pentacarbonylmetail-Verbindungen **2**. Setzt man anstelle von **1** dessen Dimeres^{5,6)}, das Diazadiboretidin **3** ein, dann erhält man unter gleichen Bedingungen kein dem Paetzoldschen (RB=NR')₂Cr(CO)₄⁴⁾ analoges Produkt.

Unverändert bleibt **1** bei der Photolyse in Gegenwart von Re₂(CO)₁₀. Die Toluol-Lösung färbt sich dabei rot⁷⁾. Mit Fe(CO)₅ setzt sich **1** hingegen langsam um; dabei bildet sich hauptsächlich Fe₂(CO)₉. Das borhaltige Photoprodukt, δ¹¹B 19.6, ließ sich trotz etwa 50proz. Umsetzung von **1** nicht abtrennen.

Die kryoskopische Molmassebestimmung von **2a** belegt dessen monomeren Charakter in Lösung. Massenspektroskopische Untersuchungen an **2b** weisen den Molekülpeak mit einer Intensität von 11% nach; daher beobachtet man von der [M - n(CO)]⁺-Fragmentierungsreihe nur [M - (CO)]⁺ (2%). Der wichtigste Fragmentierungsschritt besteht in der Abspaltung von W(CO)₅, der 1⁺ und dessen Bruchstücke (z. B. 1⁺ - CH₃, 100%) liefert. Hieraus folgt, daß die Pentacarbonylwolfram-Gruppe nur schwach an **1** gebunden ist. Das Vorliegen von M(CO)₅-Gruppen in **2** bestätigen die IR-Spektren: für **2a** werden vier, für **2b** drei starke, scharfe Banden im νCO-Bereich beobachtet. Danach liegt für **2b** lokale C_{4v}-Symmetrie für die M(CO)₅-Einheit vor⁸⁾, die in **2a** auf lokale C_{2v}-Symmetrie reduziert scheint⁹⁾. Die Unterschiede führen wir darauf zurück, daß in **2a** wegen der zu erwartenden kürzeren N-M-Bindung die sterische Wechselwirkung mit dem Restmolekül offenbar stärker ausgeprägt ist als in **2b**. Überraschend und nicht verständlich ist jedoch das Fehlen einer ¹⁰B/¹¹B-Isotopen-aufgespaltenen Bande für ν_{as}NBN der für **2** zu erwartenden Heteroallen-Einheit. In **2b** tritt zwar eine mittelstarke Bande bei 1807 cm⁻¹ auf, die relativ breit ist, aber keine Aufspaltung anzeigt. Bei **2a** fehlt diese Bande. Andererseits ist aber die für **1** typische Bande bei 2020 cm⁻¹⁶⁾ nicht beobachtbar. Somit könnte νNBN im Bereich der CO-Valenzschwingungen liegen; dagegen spricht allerdings die Schärfe der Banden in diesem Gebiet.

Die Addition der (CO)₅M-Einheit an die Me₃CN-Gruppe folgt auch aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Daten. δ¹³C des quartären C-Atoms erfährt im Vergleich zu **1** eine Entschirmung und liegt mit 53.42 für **2a** und 54.73 für **2b** im gleichen Bereich wie die quartären C-Atome der Tetramethylpiperidino-Gruppe (δ¹³C 54.0, 54.1). Für deren Methylgruppen findet man zwei gut getrennte Signale gleicher Intensität sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum. Dies belegt gehinderte Rotation um die BN-Bindungsachse, für die damit eine Bindungsordnung > 1.5 angenommen werden muß. Mit der Anlagerung von (CO)₅M an **1** geht eine Entschirmung des Bor-Kerns einher. Der Abschirmungsverlust, bezogen auf **1**, ist mit Δδ = 16.7 bzw. 19.2 ppm aber bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei der Bildung des Kations [tmp=B=N(CMe₃)SiMe₃]⁺ (Δδ = 27.9 ppm)¹⁰⁾, bei der eine volle positive Ladung zum Tragen kommt.

Zur Absicherung der Struktur der Verbindungen **2** diente eine Röntgenstrukturanalyse von **2a**, das in gelben, monoklinen Nadeln kristallisiert. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur, ausgewählte Molekülparameter finden sich in Tab. 1.

Die aus den spektroskopischen Daten gefolgerte Koordination der (CO)₅Cr-Gruppe an den Imino-Stickstoff von **1** wird ebenso wie die angenommene Heteroallen-Struktur bestätigt: die Ebenen Cr, N1, C6 und C10, N2, C14 schließen einen Winkel von 88.9° ein, der N2-B-N1-Bindungswinkel weicht mit 179.5° nur um 0.5° vom 180°-Idealwinkel ab. Damit zeigt **2a** in groben Zügen die Elemente der für Diaminoborinium-Ionen typischen Strukturmerkmale^{11,12)}, die sich aber im Detail doch wesentlich unterscheiden. Während im Kation [(PhCH₂)₂N=B=N(CH₂Ph)₂]⁺ zwei gleich

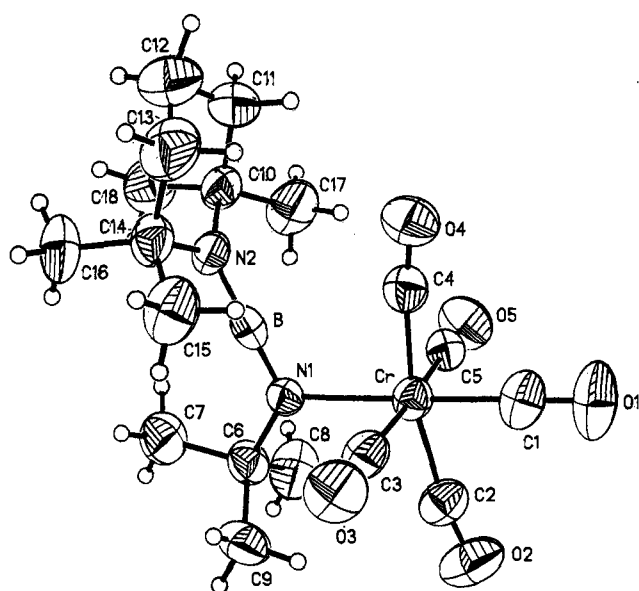


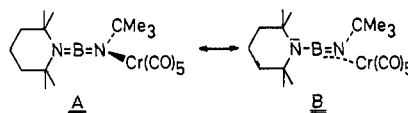
Abb. 1. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **2a**. Thermische Ellipsoide sind mit 50proz. Wahrscheinlichkeit dargestellt, H-Atome mit einem willkürlich gewählten Radius

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen (in Å), Bindungswinkel und Interplanarwinkel (in Grad). Standardabweichungen in Klammern

Bindungslängen Å			
Cr-C1	1.822(4)	C4-O4	1.148(5)
Cr-C2	1.889(5)	C5-O5	1.131(4)
Cr-C3	1.910(4)	Cr-N1	2.221(2)
Cr-C4	1.887(4)	B-N1	1.295(6)
Cr-C5	1.911(4)	B-N2	1.368(6)
C1-O1	1.160(5)	N1-C6	1.488(4)
C2-O2	1.149(6)	N2-C10	1.501(5)
C3-O3	1.136(4)	N2-C14	1.509(5)
Bindungswinkel (°)			
Cr-C1-O1	179.8(4)	N1-B-N2	179.5(4)
Cr-C2-O2	171.6(3)	C2-Cr-N1	97.3(1)
Cr-C3-O3	179.5(4)	C3-Cr-N1	86.5(1)
Cr-C4-O4	172.9(3)	C4-Cr-N1	95.5(1)
Cr-C5-O5	178.6(3)	C5-Cr-N1	88.6(1)
Cr-N1-B	109.8(2)	B-N2-C10	119.1(3)
Cr-N1-C6	126.7(2)	B-N2-C14	119.6(3)
C6-N1-B	123.5(3)	C10-N2-C14	121.2(3)
Interplanarwinkel (°)			
CrBN1/C10N2C14	89.4	CrBN1/CrC303C505	98.5
CrBN1/CrC202C404	4.7	CrBN1/BN2C12	0.6

lange BN-Abstände mit 1.325 Å vorliegen¹², entspricht die BN-Bindung zur Tetramethylpiperidino-Gruppe in [tmpBNMe₂]₂AlBr₄ mit 1.368(6) Å der einer BN-Bindung in Aminobordihalogeniden¹³. Die B-N1-Bindung in **2a** ist mit 1.295(6) Å hingegen sehr kurz und liegt zwischen der von Diaminobor-Kationen (1.32 Å) und Iminoboranen (1.23 Å)^{5,14,15}. Ihr kommt eine Bindungsordnung > 2 zu. Somit zieht die Anlagerung von Cr(CO)₅ an den Imino-Stickstoff von **1** zwar eine Aufweitung der BN-Bindung nach sich, die aber kürzer ausfällt als erwartet. Aus der Summe der Bindungswinkel an N1 und N2 geht hervor, daß beide N-Atome als sp²-hybridisiert aufzufassen sind. Dennoch legt der mit 109.8(2)° kleine B-N1-Cr-Bindungswinkel zusammen mit der kurzen B-N1-Bindung nahe, daß man die Koordination der Cr(CO)₅-Gruppe zweckmäßig durch

die beiden kanonischen Formeln **A** und **B** beschreiben sollte. Hierfür spricht auch eine vergleichsweise lange Cr-N-Bindung (2.221(2) Å), die jene in (CO)₅Cr(H)N=N(H)Cr(CO)₅¹⁶ (2.08 Å) beachtlich übertrifft. In beiden Vergleichsverbindungen liegen sp²-hybridisierte N-Atome vor.



Die σ-Donorwirkung des Imino-Stickstoffs bewirkt eine merkliche Aufweitung der trans-ständigen CO-Bindung und eine Verkürzung der Cr-C-Bindung. Die vier cis-ständigen CO-Moleküle werden hingegen kaum beeinflusst, lediglich die C2O2-Gruppe zeigt eine etwas längere CrC- und dafür auch eine kürzere CO-Bindung. Sowohl die C2O2- als auch die C4O4-Gruppe werden durch sterische Wechselwirkung mit den Organylgruppen in **2a** aus der CrC₄-Ebene abgedrängt.

Für die Unterstützung dieser Untersuchung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF Aktiengesellschaft. Dank gebührt ferner Frau D. Ewald, Frau G. Hanatschek und Frau Dipl.-Chem. A. Wietelmann für spektroskopische Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. **1** und sein Dimeres erhielten wir nach Lit.⁶. Cr(CO)₆ und W(CO)₆ waren Produkte der Fa. Fluka. — NMR: Jeol FX 90 und Bruker WP 200, Standards: iTMS (¹H, ¹³C); eBF₃ · OEt₂ (¹¹B). — IR: Perkin-Elmer 325. — MS: Atlas CH7. — Röntgenstrukturanalyse: Syntex R3, SHELXTL-Programme, Version 4.1. — Hg-Hochdrucklampe 200 W Heraeus.

[(*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran-*N'*]-pentacarbonylchrom (**2a**): 0.34 g Cr(CO)₆ und 0.33 g **1** (je 1.5 mmol) wurden in 10 ml Toluol gelöst und in ein Quarzschlenkrohr, das mit einer Gasbürette verbunden war, gefüllt. Das Gefäß wurde von außen 11 h mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Die Lösung färbte sich unter CO-Entwicklung orange-gelb. Nach Abkondensieren des Toluols wurde der Rückstand in 5 ml Hexan gelöst. Bei -15°C kristallisierten 0.51 g hellgelbes **2a** (82%); Schmp. 87–89°C. — ¹H (CDCl₃): 1.51 (s, 6H), 1.37 (s, 6H), 1.31 (s, 9H), 1.7–1.2 (m, 6H). — ¹¹B (CDCl₃): 23.8, *h*(1/2) = 540 Hz. — ¹³C (CDCl₃): 221.4 (1 CO), 216.3 (4 CO), 54.0 (C-2/6), 53.4 (C-9), 37.6 (C-3/5), 33.2 (C-10), 32.6/29.9 (C-7/8), 17.0 (C-4).

C₁₈H₂₇BCrN₂O₅ (414.2) Ber. C 52.19 H 6.57 N 6.76

Gef. C 51.87 H 6.67 N 7.29

Molmasse 407 (kryoskop. in Cyclohexan)

[(*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran-*N'*]-pentacarbonylwolfram (**2b**): Eine Lösung von 0.53 g W(CO)₆ und 0.33 g **1** (je 1.5 mmol) bestrahlte man im Quarzschlenkrohr 30 h. Das gelbe, von Toluol i. Vak. befreite Produkt lieferte beim Umlösen aus 20 ml siedendem Hexan 2.2 g **2b** (96%) vom Schmp. 115–118°C. — ¹H (CDCl₃): 1.20 (6H), 0.88 (6H), 1.10 (9H, CMe₃), 1.6–0.9 (m, 6H). — ¹¹B (CDCl₃): 26.3, *h*(1/2) = 625 Hz. — ¹³C (CDCl₃): 201.5 (1 CO), 200.0 (4 CO), 54.7 (C-9), 54.1 (C-2/6), 37.5 (C-3/5), 33.0 (C-10), 32.5/29.8 (C-7/8), 17.0 (C-4).

C₁₈H₂₇BN₂O₅W (546.1) Ber. C 39.59 H 4.15 N 5.13

Gef. C 40.82 H 4.34 N 5.14

Molmasse: MS (70 eV, 55°C, ¹¹B, ¹⁸⁴W; korrekte Isotopenmuster): *m/z* (%) = 546 (M⁺, 11), 518 (M⁺ - CO, 2), 222 (M⁺ -

$W(\text{CO})_5$, 13), 207 ($M^+ - W(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$, 100) sowie Fragmente geringerer Massenzahl.

Umsetzung von 1 mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$: 0.56 g 1 (2.5 mmol) und 0.70 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (5.0 mmol) wurden in 20 ml Toluol 48 h bestrahlt. Die gelborangen Blättchen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden abgetrennt. Nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum hatten sich 20% von 1 umgesetzt zu einem Produkt mit $\delta^{11}\text{B}$ 19.6, $h(1/2) = 310$ Hz. Das Filtrat wurde mit weiteren 5.0 mmol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ versetzt und 24 h bestrahlt und diese Prozedur nach Zusatz weiterer 5.0 mmol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wiederholt. In Lösung lag danach ein 1:1-Gemisch von 1 neben einem Produkt mit $\delta^{11}\text{B}$ 19.6 vor (^{11}B -NMR). Letzteres konnte durch Umlösen nicht rein erhalten werden.

Röntgenstrukturanalyse von 2a: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BCrN}_2\text{O}_5$, $M_r = 414.2$, $a = 11.836(1)$, $b = 16.734(5)$, $c = 11.980(3)$ Å, $\beta = 110.99(4)^\circ$, $V = 2215.5$ Å³, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $\mu = 5.29$ cm⁻¹, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $F(000) = 871.85$; Kristallgröße: $0.10 \times 0.21 \times 0.22$ mm in Lindemann-Röhrchen montiert. — Datensammlung: Meßgeschwindigkeit 2.8–29.3°/min; Reflexbreite 0.7°; Reflexbreite: Untergrund = 1.5:0.8. Meßbereich: $2 < 2\theta < 50^\circ$ in $h, k, \pm l$. $\omega/2\theta$ -Scan mit Peak-profile-Fitting,

Tab. 2. Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome ($\times 10^4$) und deren U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Vektoren¹⁷⁾

	x	y	z	U_{eq}
Cr	2260(1)	6255(1)	9738(1)	46(1)*
C(1)	2864(4)	6316(2)	11364(3)	67(2)*
O(1)	3251(3)	6354(2)	12400(2)	102(2)*
C(2)	788(4)	6069(2)	9976(3)	60(2)*
O(2)	-24(3)	5961(2)	10267(3)	90(2)*
C(3)	1929(3)	7374(2)	9554(3)	56(2)*
O(3)	1726(3)	8039(1)	9449(2)	84(2)*
C(4)	3880(3)	6431(2)	9878(3)	55(2)*
O(4)	4893(2)	6540(2)	10089(2)	82(1)*
C(5)	2501(3)	5124(2)	9776(3)	51(2)*
O(5)	2658(2)	4456(1)	9823(2)	78(1)*
N(1)	1531(2)	6190(2)	7755(2)	41(1)*
B	2406(4)	6257(3)	7351(3)	43(2)*
N(2)	3330(2)	6334(2)	6926(2)	48(1)*
C(6)	242(3)	6081(2)	6973(3)	56(2)*
C(7)	129(4)	6130(3)	5658(3)	80(2)*
C(8)	-174(4)	5259(3)	7216(4)	88(2)*
C(9)	-516(4)	6746(3)	7210(4)	84(2)*
C(10)	3957(4)	5596(2)	6730(3)	61(2)*
C(11)	5310(4)	5758(3)	7192(4)	98(3)*
C(12)	5655(4)	6530(4)	6741(4)	119(3)*
C(13)	5036(4)	7215(3)	7085(4)	98(3)*
C(14)	3655(3)	7151(2)	6599(3)	59(2)*
C(15)	3150(5)	7771(3)	7206(4)	81(2)*
C(16)	3129(4)	7288(3)	5256(4)	86(2)*
C(17)	3706(5)	4911(3)	7440(5)	90(3)*
C(18)	3485(5)	5357(3)	5404(4)	90(3)*

Messung von 2 Kontrollreflexen nach je 48 Messungen. Die Intensität der Kontrollreflexe nahm im Laufe der Messung um insgesamt 12% ab, daher wurden die Intensitäten der gemessenen Reflexe linear der Intensitätsänderung angepaßt. Es erfolgte ferner eine Polarisations-, Lorentz- sowie empirische Absorptionskorrektur bei 6310 gemessenen Reflexen. Nach Mittelung der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe standen 3713 Strukturaktoren zur Verfügung, von denen 2607 mit $F \geq 2.5 \sigma(F)$ für die Strukturrechnungen verwendet wurden. Strukturlösung mit Direkten Methoden, anisotroper Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, H-Atomen wurden $U_i \approx 1.2 U_{eq,C}$ zugeordnet und ansonsten frei verfeinert. Verfeinerte Parameter 325 ($F_o/p = 8.02$); $R = 0.0597$, $R_w = 0.0439$ mit $w^{-1} = \sigma^2 F_o$. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome.

- ¹⁾ 183. Mitteilung: B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 659.
- ²⁾ R. F. Heck, *Organotransition Metal Chemistry*, Academic Press, New York und London 1974.
- ³⁾ B. E. Hanson, J. S. Mancini, *Organometallics* **2** (1983) 126; S. Aimes, D. Osella, L. Milone, A. Tiripicchio, *Polyhedron* **2** (1983) 77.
- ⁴⁾ K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2994.
- ⁵⁾ S. Weber, *Dissertation*, Univ. München 1984.
- ⁶⁾ H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460.
- ⁷⁾ A. S. Huffadine, B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, P. A. Dawson, *J. Organomet. Chem.* **121** (1976) 391.
- ⁸⁾ F. A. Cotton, *Chemical Application of Group Theory*, Wiley Interscience Publ., New York, London 1964.
- ⁹⁾ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart 1982.
- ¹⁰⁾ P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3849.
- ¹¹⁾ H. Nöth, R. Staudigl, H. Wagner, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 706.
- ¹²⁾ P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 313.
- ¹³⁾ F. Clippard, L. S. Barteld, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 2439; F. Zettler, H. Hess, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2269.
- ¹⁴⁾ P. Paetzold, Ch. von Plötho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougéard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schaefer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1089.
- ¹⁵⁾ M. Hasse, U. Klingebiel, R. Boese, M. Polk, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1117.
- ¹⁶⁾ G. Huttner, W. Gartzke, K. Allinger, *J. Organomet. Chem.* **91** (1975) 47.
- ¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52212, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[323/86]