

Cyclobutadien-homologe Diazadiboretidine als Liganden von Übergangsmetallen

Cyclobutadiene-Homologous Diazadiboretidines as Ligands to Transition Metals

Peter Paetzold^{a*}, Klaus Delpy^a und Roland Boese^b

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen – Gesamthochschule, Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen^b

Herrn Prof. Dr. H. Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **43b**, 839–845 (1988); eingegangen am 3. März 1988

Iminoboranes, Iminoborane-Cyclodimers, Bis(iminoborane)-Metal Coordination Compounds

The sandwich type product CpCoL (**1c**) and the carbonyl species (OC)₃FeL (**2c**), (OC)₄CrL (**3e**), (OC)₄MoL (**4b**), and (OC)₄WL (**5b**) were prepared with diazadiboretidines (RBNR')₂ (L) as tetra-hapto ligands (**a–d**: R = Me, Et, Pr, Bu; R' = *i*Bu; **e**: R = R' = *i*Pr). The ligand (*i*PrBN*i*Pr)₂, prepared by a novel catalytic cyclodimerisation of *i*PrB≡NiPr, undergoes subsequent cyclodimerisation to the eight-membered ring (*i*PrBN*i*Pr)₄ at ambient temperature, whereas the corresponding cycloreversion occurs at 100 °C. The structure of the complexes (OC)₄ML is discussed by means of IR and NMR data and the structures of crystalline **2c** and **5d** were determined by X-ray crystallography.

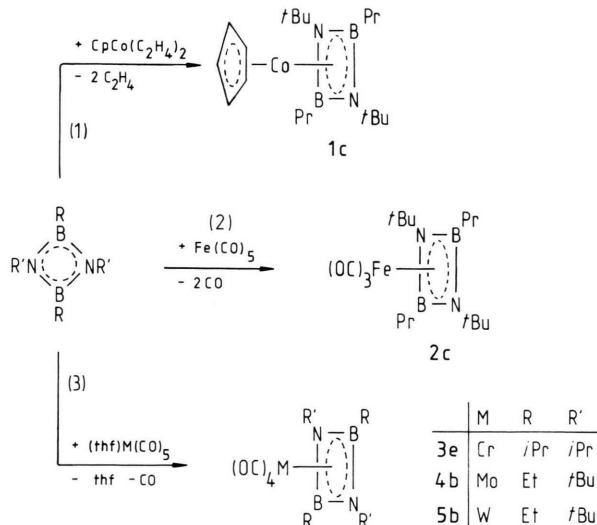
Einleitung

Diazadiboretidine (RBNR')₂, die Cyclodimeren der Iminoborane RB≡NR', sind isoelektronisch zu den Cyclobutadienen (RCCR')₂. Wie diese bilden jene η⁴-Komplexe mit Übergangsmetallen M und zwar vom Typ (OC)₄M[(RBNR')₂] (M = Cr, W) [1–3]. Wir berichten hier über die Darstellung und Struktur weiterer Komplexe der Diazadiboretidine, und zwar mit den Metallen Co, Fe, Cr, Mo und W.

Darstellung von Diazadiboretidinmetall-Verbindungen

Die Verbindung CpCo[(PrBN*i*Bu)₂] (**1c**) (Cp = η⁵-C₅H₅) entsteht aus η⁵-Cyclopentadienylbis(ethylen)cobalt und dem entsprechenden Diazadiboretidin bei 0 °C in Hexan nach chromatographischer Aufarbeitung in 36-proz. Ausbeute (Gl. (1)). Es handelt sich um rote, luftempfindliche Kristalle. Aus den NMR-Spektren folgt, daß die fünf CH-Fragmente des Cp-Rests und ebenso die beiden Pr- und *i*Bu-Gruppen des Diazadiboretidin-Liganden einander in Lösung äquivalent sind. Dies läßt sich nur mit einer Sandwich-Struktur für **1c** vereinbaren.

– Die Verbindung (OC)₃Fe[(PrBN*i*Bu)₂] (**2c**) ist das Produkt der photolytischen Umsetzung von Pentacarbonylisen mit dem entsprechenden Diazadiboretidin in Pentan (Gl. (2)). Die braunen, sich bei 97 °C zersetzenden Kristalle erhält man in 97-proz. Ausbeute. – Die Darstellung der Verbindungen (OC)₄Cr[(RBN*i*Bu)₂] (**3a–d**; R = Me, Et, Pr, Bu) und (OC)₄W[(BuBN*i*Bu)₂] (**5d**) haben wir schon beschrieben [2, 3]. Auf ähnlichem Wege haben wir

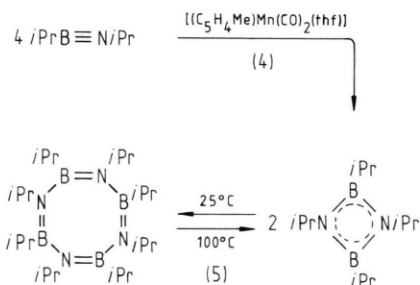


* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Paetzold.

jetzt drei weitere Verbindungen des Typs $(OC)_4M[(RBNR')_2]$ mit $M = Cr$ (**3e**), Mo (**4b**) und W (**5b**) hergestellt (Gl. (3)).

Cyclodimeres und Cyclotetrameres von Isopropyl(isopropylimino)boran

Die in Gl. (1)–(3) als Edukte fungierenden Diazadiboretidine $(RBNtBu)_2$ ($R = Me, Et, Pr, Bu$) haben wir aus den Iminoboranen $RB\equiv NtBu$ durch die bekannte Cyclodimerisierung in Gegenwart katalytischer Mengen an *tert*-Butylisonitril erhalten; die nichtkatalysierte thermische Stabilisierung dieser Iminoborane führt unter Cyclotrimerisierung zu den Borazinen $(RBNtBu)_3$ [2, 3]. Das Iminoboran $iPrB\equiv NtBu$ cyclotrimerisiert sich auch in Gegenwart von $tBuNC$, so daß wir das zur Herstellung von **3e** benötigte Diazadiboretidin $(iPrBNiPr)_2$ mit Hilfe eines anderen Katalysators herstellten, und zwar erwies sich die Mangan-Verbindung $Cp^*Mn(CO)_2(thf)$ als katalytisch wirksam ($Cp^* = \eta^5$ -Methylcyclopentadienyl) (Gl. (4)); auch $BuBNtBu$ läßt sich mit diesem Katalysator zum Diazadiboretidin cyclodimerisieren. Das Diazadiboretidin $(iPrBNiPr)_2$ wurde bei 100 °C NMR-spektrometrisch charakterisiert und seine Molmasse bei 80 °C in Toluol osmometrisch bestimmt. Bei Raumtemperatur dimerisiert sich $(iPrBNiPr)_2$ nämlich reversibel zum Tetrazatetra-borocin $(iPrBNiPr)_4$, allerdings sehr langsam, so daß selbst nach 14-tägigem Abkühlen auf –30 °C noch 20% Vierring- neben Achtring-Verbindung vorliegen. Bestrahlt man eine Lösung des Vierrings in Toluol bei Raumtemperatur mit Licht von 254 nm, so erhält man reinen Achtring, der sich seinerseits bei 100 °C schon im Verlauf von 1 h vollständig in den Vierring zurückverwandelt (Gl. (5)). Derartige Gleichgewichte hatten wir auch zwischen $(MeBNtBu)_2$ und $(MeBNtBu)_4$ beobachtet [3]; dieses Gleichgewicht war später von Nöth *et al.* eingehender untersucht worden [4].



Zur Struktur kristalliner (Diazadiboretidin)metall-Verbindungen

Die Struktur von $(CO)_4Cr[(BuBNtBu)_2]$ (**3d**) ist bekannt [2]. Wir haben jetzt auch die Struktur der Eisen-Verbindung **2c** und der bekannten Wolfram-Verbindung **5d** röntgenographisch bestimmt (Abb. 1, Tab. I–III).

Näherungsweise lassen sich die Molekülstrukturen von **3d** und **5d** mit einem C_{2v} -Modell beschreiben. Die Atome B1, B2, C2, C3, O2, O3 liegen ungefähr in der einen, die Atome N1, N2, C1, C4, O1,

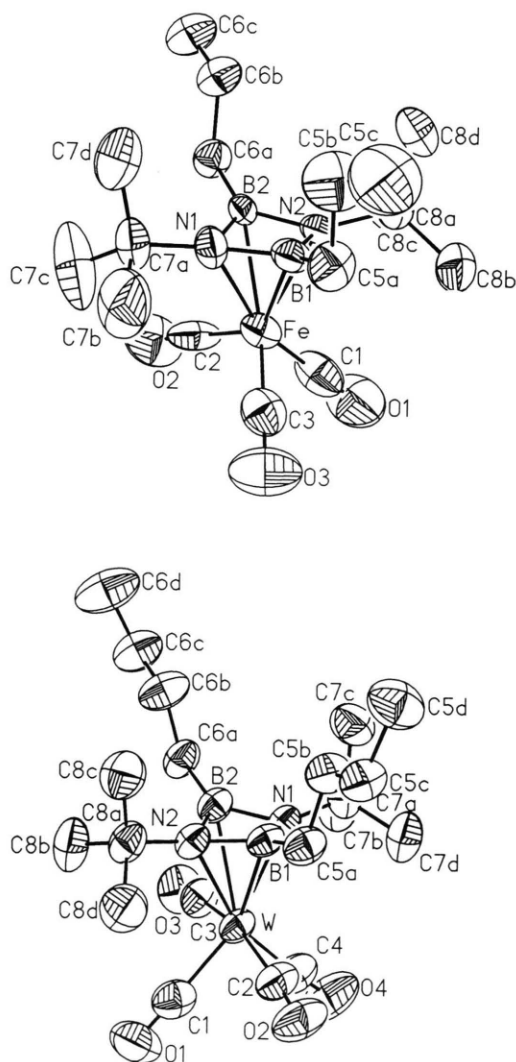


Abb. 1. Molekülstruktur von **2c** und **5d** ohne Wasserstoffatome (Ellipsoide mit 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen).

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter U ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) (berechnet als ein Drittel des orthogonalen U_{ij} -Tensors) von **2c** und **5d** (Atome in starren Gruppen ohne Standardabweichung).

2c	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	5d	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Fe	1147(1)	3651(1)	7294(1)	51(1)	W	1192(1)	2156(1)	4360(1)	52(1)
B1	1560(2)	2801(9)	8302(4)	47(3)	B1	1017(1)	379(5)	3149(3)	49(2)
B2	958(2)	1773(8)	8097(4)	40(3)	B2	1561(1)	1429(5)	3451(3)	53(2)
N1	1400(1)	1625(5)	7717(3)	48(2)	N1	1118(1)	1839(3)	2941(2)	50(1)
N2	1112(2)	3106(5)	8568(2)	42(2)	N2	1441(1)	179(3)	3848(2)	50(1)
C1	866(2)	5373(6)	7257(3)	77(3)	C1	1369(2)	1876(5)	5603(3)	72(2)
C2	782(2)	2932(8)	6559(4)	67(3)	C2	678(1)	1096(5)	4286(3)	65(2)
C3	1617(2)	4493(9)	6857(4)	65(3)	C3	1683(1)	3486(6)	4682(3)	64(2)
O1	676(2)	6505(6)	7227(3)	116(3)	C4	892(2)	3948(6)	4377(3)	78(2)
O2	541(1)	2488(6)	6063(3)	107(3)	O1	1476(1)	1676(6)	6338(2)	108(2)
O3	1900(1)	5102(6)	6538(3)	111(2)	O2	392(1)	564(5)	4311(2)	93(2)
C5a	2010(2)	3218(8)	8661(4)	61(3)	O3	1950(1)	4308(4)	4920(2)	93(2)
C5b	2153(3)	2102(8)	9356(5)	91(4)	O4	718(2)	5012(5)	4345(3)	127(3)
C5c	2553(3)	2478(11)	9786(5)	122(4)	C5a	641(1)	– 668(5)	2722(3)	60(2)
C6a	550(2)	752(7)	8157(4)	51(3)	C5b	596(1)	– 1378(5)	1869(3)	62(2)
C6b	529(2)	– 300(8)	8905(4)	65(3)	C5c	259(2)	– 2515(5)	1558(3)	61(2)
C6c	128(2)	– 1251(8)	8938(5)	83(4)	C5d	187(2)	– 3130(7)	680(3)	86(3)
C7a	1614(2)	378(7)	7266(4)	61(3)	C6a	1978(1)	1937(5)	3427(3)	65(2)
C7b	2058(2)	852(9)	6952(5)	115(4)	C6b	2143(2)	975(7)	2901(4)	91(3)
C7c	1357(3)	– 91(12)	6527(5)	139(5)	C6c	2537(2)	1625(7)	2867(5)	96(3)
C7d	1674(3)	– 943(8)	7859(5)	109(4)	C6d	2768(2)	666(8)	2549(5)	131(5)
C8a	927(2)	4077(7)	9253(4)	56(3)	C7a	919(2)	2864(5)	2199(3)	63(2)
C8b	1150(2)	5618(6)	9287(4)	86(3)	C7b	1104(2)	4358(5)	2454(3)	81(2)
C8c	440(2)	4242(8)	9122(4)	82(3)	C7c	998(2)	2296(7)	1428(3)	87(3)
C8d	1016(3)	3223(8)	10068(4)	91(4)	C7d	457(2)	2919(6)	1977(4)	84(3)
					C8a	1664(1)	– 1115(5)	4337(3)	61(2)
					C8b	2089(1)	– 657(7)	4993(3)	91(2)
					C8c	1701(2)	– 2208(6)	3697(4)	86(3)
					C8d	1422(2)	– 1804(7)	4804(4)	91(3)

Tab. II. Wichtige Bindungsabstände ($x-y$) und Bindungswinkel ($x-y-z$) der Verbindungen **2c**, **3d** [2] und **5d** (Numerierung der Atome wie in Abb. 1 bzw. im Falle von **3d** analog zu **5d**).

$x-y$	2c	3d	5d	$x-y-z$	2c	3d	5d
M–B1	219,7(7)	235,8(4)	250,1(5)	M–C1–O1	179,1(5)	179,0(2)	178,4(5)
M–B2	218,0(7)	236,1(4)	249,4(6)	M–C2–O2	178,4(6)	172,4(2)	173,7(4)
M–N1	206,6(5)	221,0(2)	233,7(4)	M–C3–O3	174,8(6)	171,9(2)	173,2(5)
M–N2	210,4(4)	220,5(2)	234,2(4)	M–C4–O4	–	178,2(2)	176,2(6)
M–C1	175,2(7)	183,8(4)	196,1(5)	C1–M–C3	92,0(3)	83,1(3)	83,3(2)
M–C2	175,4(6)	188,0(4)	202,4(5)	C2–M–C3	114,5(3)	162,4(2)	165,4(2)
M–C3	178,4(7)	189,0(3)	201,2(5)	C1–M–C2	88,2(3)	85,0(3)	86,0(2)
M–C4	–	184,7(4)	196,9(6)	C1–M–M4	–	94,1(2)	91,7(2)
C1–O1	116,1(9)	115,4(4)	116,2(7)	N1–B1–N2	89,6(5)	91,5(2)	92,2(3)
C2–O2	116,3(8)	115,7(4)	114,4(7)	N1–B2–N2	88,9(5)	92,0(2)	91,8(3)
C3–O3	115,0(8)	113,8(4)	114,6(6)	B1–N1–B2	89,3(5)	85,9(2)	86,1(3)
C4–O4	–	114,8(4)	114,7(7)	B1–N2–B2	90,8(5)	86,4(2)	85,7(3)
B1–N1	148,6(8)	148,8(6)	147,2(6)	N1–B1–C5a	134,4(6)	134,4(3)	134,3(3)
B1–N2	148,1(9)	147,8(8)	149,6(4)	N2–B1–C5a	134,1(6)	133,0(3)	132,9(3)
B2–N1	151,0(8)	146,3(8)	149,6(5)	N1–B2–C6a	135,7(6)	132,0(3)	133,7(3)
B2–N2	147,7(8)	148,7(7)	148,3(6)	N2–B2–C6a	133,8(6)	134,9(3)	134,0(3)
B1–C5a	155,6(10)	156,6(4)	155,9(6)	B1–N1–C7a	132,8(5)	133,8(3)	134,4(3)
B2–C6a	155,7(10)	158,2(4)	156,8(8)	B2–N1–C7a	132,3(5)	132,6(3)	131,7(3)
N1–C7a	147,4(8)	149,6(4)	149,9(5)	B1–N2–C8a	132,1(5)	132,2(3)	132,5(3)
N2–C8a	150,7(7)	150,0(4)	148,3(5)	B2–N2–C8a	134,6(5)	133,5(2)	133,8(3)

	2c	5d
Raumgruppe (Nr. in Int. Tables)	Pbcn(60)	C2/c(15)
<i>a</i> (pm)	3107,7(12)	3546,5(4)
<i>b</i> (pm)	881,4(2)	920,6(1)
<i>c</i> (pm)	1606,1(7)	1701,9(3)
$\beta(^{\circ})$	90	114,32(1)
<i>V</i> (nm ³)	4,399(3)	5,063(1)
<i>Z</i>	8	8
Dichte(ber) (g/cm ³)	1,20	1,51
Kristallgröße (mm ³)	0,23×0,19×0,14	0,31×0,26×0,19
Meßtemperatur	Raumtemp.	Raumtemp.
Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	7,0	48,4
Absorptionskorrektur	nein	ja
max/min-Transmission	–	0,943/0,412
$2\theta_{\max}$ (°)	45	50
unabhängige Intensitäten	4402	4287
davon beobachtet ($F_o \geq 3,5\sigma(F)$)	1764	3848
q in $\omega^{-1} = \sigma^2(F_o) + g \cdot F_o^2$	0	$3,4 \cdot 10^{-4}$
<i>R</i> -Wert	0,074	0,028
<i>R_w</i> -Wert	0,049	0,031
max. Restelektronendichte (e/nm ³)	350	520

Tab. III. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **2c** und **5d**.

O4 in der anderen Spiegelebene und das Metallatom M auf der C₂-Achse. Für die Tricarbonyl-Verbindung **2c** ergibt sich dementsprechend näherungsweise ein C_s-Molekülmodell mit den Atomen Fe, N1, N2, C1, O1 in der Spiegelebene. Die achtfache Koordination von Cr und W läßt sich durch einen stark verzerrten Würfel beschreiben, wobei die Verzerrung auf der Carbonylseite in den Unterschieden zwischen den Winkeln C2–M–C3 (162° bzw. 165°) und C1–M–C4 (94° bzw. 92°) zum Ausdruck kommt, eine Folge sicherlich auch der Überlappung der Wirkungssphären der *t*Bu-Gruppen und der Atome C1 bzw. C4. Auf der Diazadiboretidinseite ergibt sich eine Würfelverzerrung aus der Nichtplanarität des BNB-Vierrings; der Faltwinkel des Vierrings beträgt längs der Achse N1–N2 157,9° (**3d**) bzw. 157,5° (**5d**). Auch im Molekül **2c** mit seinem siebenfach koordinierten, zentralen Fe-Atom ist der Vierring mit seinem Faltwinkel von 167,6° nicht planar. Die Faltung der Vierringe geht mit dem Unterschied zwischen den Abständen M–B und M–N einher, der 8 bis 16 pm beträgt und damit in der Größenordnung des Unterschieds zwischen den Atomradien von B und N liegt. Hieraus folgt auch, daß der Vierring-Ligand tetra-hapto ans Metall gebunden ist.

Die MC-Abstände sind mit 175,2–178,4 [**2c**; Fe(CO)₅: 180,6 und 183,3], 183,8–189,0 [**3d**; Cr(CO)₆: 191,8] und 196,1–202,4 pm [**5d**; W(CO)₆: 205,8 pm] deutlich kürzer als in den jeweiligen Car-

bonyl-Verbindungen M(CO)_x. Wir begründen dies damit, daß sich der Doppelbindungscharakter zwischen M und den C-Atomen der restlichen CO-Gruppen verstärkt, wenn man zwei der CO-Gruppen von M(CO)_x durch den Diazadiboretidin-Liganden ersetzt. Dabei stellen wir uns zunächst grob qualitativ vor, daß zwei MN-Bindungen eine größere Ladungsdichte am Liganden und zwei MB-Bindungen eine größere Ladungsdichte am Metall haben. Projiziert man in diese Bindungsvorstellung die Bildungsgeschichte der Metall-Ligand-Bindungen, dann hat der Ligand bezüglich der MN-Bindungen als zweifache Lewisbase und bezüglich der MB-Bindungen als zweifache Lewisäure fungiert, und für das Metall gilt das Umgekehrte. Die Rolle, die die antibindenden, unbesetzten Orbitale des CO-Liganden bei dessen Säure-Wirkung in Carbonylkomplexen spielen, übernehmen ähnliche unbesetzte Orbitale des Diazadiboretidins. Diese Ligand-LUMOs liegen von den d-Orbitalen des Metalls geeigneter Symmetrie energetisch so weit entfernt, daß das Diazadiboretidin eine geringere Lewisäure-Aktivität entfaltet als Kohlenstoffoxid. Im Zusammenhang damit steht offenbar der Befund, daß die in **3d** und **5d** *trans* zu den N-Atomen stehenden BC-Bindungen um 5–6 pm kürzer sind als die beiden anderen. – Die CO-Abstände, die erfahrungsgemäß weniger empfindlich für elektronische Veränderungen im Carbonyl-Komplex sind als die MC-Abstände, liegen auch in unse-

ren Diazadiboretidin-Komplexen bei nahezu denselben Werten wie in den entsprechenden Komplexen $M(CO)_x$.

Bei Extremwerten von 151,1 und 146,3 beträgt der mittlere BN-Abstand in den Diazadiboretidin-Liganden von **2c**, **3d** und **5d** 148,5 pm, während in drei bisher strukturell untersuchten, planar gebauten, freien Diazadiboretidinen der mittlere BN-Abstand 144,8 pm ausmacht [1]. Das bedeutet zwar eine deutliche Aufweitung des BN-Abstands bei der Bindung der Diazadiboretidine an Übergangsmetalle, aber der mittlere BN-Abstand von *ca.* 158 pm bei den einfachsten Verbindungen mit vierfach koordinierten Atomen B und N, nämlich den Amin-Boranen vom Typ R_3N-BX_3 , wird bei weitem nicht erreicht, so daß die Vorstellung jeweils vierer lokalisierter, vom B- und vom N-Atom ausgehender Bindungen die wirklichen Bindungsverhältnisse in unseren Komplexen nur sehr grob wiedergeben kann.

Strukturelle Eigenschaften der (Diazadiboretidin)-metall-Verbindungen in Lösung

Während die Fe-Verbindung **2c** im Kristall zwei spiegelbildlich äquivalente CO-Gruppen und eine CO-Gruppe in der Spiegelebene einer idealisierten C_s -Struktur aufweist, werden in einer Lösung von **2c** in $CDCl_3$ alle drei CO-Gruppen durch einen bezüglich der ^{13}C -NMR-Messung schnellen Bewegungsvorgang äquivalent. Umgekehrt zeigen die ^{13}C -NMR-Spektren der Produkte vom Typ $(OC)_4ML$ an, daß bei Raumtemperatur gemäß der Punktgruppe C_{2v} zwei Paare äquivalenter CO-Gruppen vorliegen, daß also die $(CO)_4$ -Seite des Moleküls auch in Lösung relativ zur Diazadiboretidin-Seite eine immobile Position einnimmt.

Die Cr-Verbindungen **3a–e** geben die erwarteten vier CO-Valenzschwingungen, und zwar drei starke und eine mittelstarke. Die mittelstarke Bande bei 1928–1930 cm^{-1} (Tab. IV) liegt nahe bei einer langwelligeren starken Bande bei 1908–1915 cm^{-1} . In den IR-Spektren der Mo- und der W-Verbindungen **4b**, **5b**, **d** fallen diese beiden Banden in einer Bande bei 1915–1926 cm^{-1} zusammen. Wir vermuten, daß es sich um die beiden asymmetrischen CO-Valenzschwingungen in den beiden $M(CO)_2$ -Ebenen handelt (Rasse B_1 bzw. B_2), die im Falle der größeren und schwereren Atome Mo und W bezüglich der Meßgenauigkeit entarten (Rasse E der idealisierten Gruppe C_{4v}); für die η^4 -Cyclobutadien-Moleküle

Tab. IV. Wellenzahlen (in cm^{-1}) der CO-Banden im Infrarotspektrum (in Hexan) und chemische Verschiebungen (in ppm) der ^{11}B -Kerne (in $CDCl_3$; im Falle von **1c** in C_6D_6) der Diazadiboretidin-Metall-Komplexe $CpCo[(RBNR')_2]$ und $(OC)_xM[(RBNR')_2]$.

	M	R	R'	$\nu(\text{CO})$				(^{11}B)
1c	Co	Pr	<i>t</i> Bu	–				8,0
2c	Fe	Pr	<i>t</i> Bu	2015	1939			11,2
3a	Cr	Me	<i>t</i> Bu	2020	1930	1915	1897	15,1
b	Cr	Et	<i>t</i> Bu	2022	1930	1915	1898	16,4
c	Cr	Pr	<i>t</i> Bu	2022	1928	1913	1895	15,7
d	Cr	Bu	<i>t</i> Bu	2020	1928	1912	1895	16,7
e	Cr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	2025	1928	1908	1898	17,6
4b	Mo	Et	<i>t</i> Bu	2035	1926			1898 20,6
5b	W	Et	<i>t</i> Bu	2030	1918			1894 19,0
d	W	Bu	<i>t</i> Bu	2020	1915			1888 19,5

$(OC)_4M(C_4R_4)$ ($M = Mo, W$; $R = H, Me$) mit idealer C_{4v} -Symmetrie ist ein ähnliches Dreibandmuster obligat [6]. – Das Zweiband-Muster, das wir für die CO-Schwingungen der Fe-Verbindung **2c** finden, entspricht dem Zweibandmuster der Verbindungen $(OC)_3Fe(C_4R_4)$ [6], deren Punktgruppe ebenfalls C_s zu sein scheint.

Die Vorstellung, daß es sich bei unseren Diazadiboretidin-Liganden um einen zweizähligen Liganden vom Diamin-Typ ohne Bor-Metall-Wechselwirkungen handelt, kann ausgeschlossen werden. Dann hätten wir nämlich unter Wegfall der BN- π -Wechselwirkungen des freien Liganden zwei Ring-Bor-Atome mit Sextett-Charakter, deren ^{11}B -NMR-Signal relativ zum ^{11}B -Signal bei *ca.* 44 ppm der freien Diazadiboretidine stark tieffeldverschoben sein müßte. Es wird jedoch zu höherem Feld verschoben und zwar um so mehr, je reicher das Metall an d-Elektronen ist (Tab. IV). Dies spricht für eine Beteiligung der Metall-d-Elektronen an den Ligand-Metall-Bindungen.

Experimentelles

NMR-Spektren (in $CDCl_3$): Bruker WP 80 (1H , ^{13}C), Jeol JNM-PS-100 (^{11}B). – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). – IR-Spektren: Perkin-Elmer-IR-Spektrometer 580.

η^5 -Cyclopentadienyl(1,3-di-*tert*-butyl-2,4-dipropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin)cobalt (**1c**)

Zu 1,1 mmol η^5 -Cyclopentadienylbis(ethylen)cobalt [7] in 20 ml Hexan werden bei 0 °C 20 mmol

1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dipropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin [3] in 20 ml Hexan gegeben. Nach 12 h Rühren bei R.T. wird eine chromatographische Reinigung an Silicagel vorgenommen. Die Sublimation (0,001 Torr) erbringt bei 40 °C 36% **1c**. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0,8–2,1 (14H; Pr), 1,02 (s; 18H; *t*Bu), 4,85 (s; 5H; Cp). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 18,8 (q; C-3 von Pr), 23,6 (t; C-2 von Pr), 31,3 (q; C-2 von *t*Bu), 50,2 (s; C-1 von *t*Bu), 77,1 (d; Cp). – MS: *m/e* = 374 (100%; M⁺), 318 (10; M–C₄H₈), 302 (3; M–CH₃–C₄H₉), 275 (5; M–C₄H₈–C₃H₇), 262 (6; M–2C₄H₈), 249 (33; M–CpCo–H), 235 (22; M–CpCo–CH₃), 218 (12; M–C₄H₈–C₃H₇–C₄H₉), 193 (50; M–CpCo–C₄H₉) u. a.

Tricarbonyl(1,3-di-tert-butyl-2,4-dipropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin)eisen (2c)

Zu 3,6 mmol des Diazadiboretidins in 60 ml Pentan gibt man bei –30 °C im Verlauf von 8 h 5,1 mmol Pentacarbonyleisen in 30 ml Pentan unter Bestrahlung (254 nm). Man bestrahlt noch 10 h lang, filtriert von Fe₂(CO)₉ und kristallisiert aus Pentan bei –78 °C 17% **2c**. – ¹H-NMR: δ = 0,92 (s; 9H; *t*Bu), 1,0–1,5 (7H; Pr). – ¹³C-NMR: δ = 18,3 (q; C-3 von Pr), 21,3 (t; C-2 von Pr), 31,6 (q; C-2 von *t*Bu), 52,3 (s; C-1 von *t*Bu), 217,4 (s; CO). – MS: *m/e* = 390 (5%; M⁺), 362 (17; M–CO), 334 (100; M–2CO), 306 (97; M–3CO), 304 (98; M–2C₃H₇), 278 (36; M–2CO–C₄H₈), 276 (36; M–2C₃H₇–CO), 262 (14; M–C₃H₇–C₄H₉–CO), 250 (26; M–Fe(CO)₃) u. a.

C₁₇H₃₂B₂FeN₂O₃ (389,9)

Ber. C 52,37 H 8,27 N 7,18,

Gef. C 52,29 H 8,34 N 7,25.

Tetracarbonyl(tetraisopropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin)chrom (3e)

5,0 mmol Hexacarbonylchrom führt man in 60 ml Tetrahydrofuran (THF) in Cr(CO)₅(THF) über [8]. Hierzu gibt man 5,0 mmol Tetraisopropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin und erhitzt 2 h auf 45 °C. Nach Entfernen des Lösungsmittels und unumgesetzter Edukte i. Vak. kristallisiert man aus Hexan 76% orangefarbenes **3e**. Gibt man zu Cr(CO)₅(THF) in THF bei 45 °C die doppelte Menge an *i*PrB≡NiPr [1] in 30 ml Toluol von –40 °C, so isoliert man 56% **3e**. – ¹H-NMR: δ = 1,025 (d; Me von NiPr), 1,12 (d; Me von BiPr), 2,96 (sept; CH von NiPr) (3 Signale im Verh. 6:6:1; das breite CH-Signal von BiPr wird nicht aufgelöst). – ¹³C-NMR: δ = 18,8 (q; Me von BiPr), 24,6 (q; Me von NiPr), 46,4 (d; CH von NiPr), 221,9 und 227,9 (2s; CO). – MS: *m/e* = 386 (5%;

M⁺), 358 (14; M–CO), 330 (3; M–2CO), 302 (32; M–3CO), 274 (100; M–4CO) u. a.

C₁₆H₂₈B₂CrN₂O₄ (386,0)

Ber. C 49,78 H 7,31 N 7,26,

Gef. C 49,89 H 7,46 N 7,19.

Tetracarbonyl(1,3-di-tert-butyl-2,4-diethyl-1,3,2,4-diazadiboretidin)molybdän (4b)

1,9 mmol Hexacarbonylmolybdän führt man in 60 ml THF in Mo(CO)₅(THF) über, gibt 2,7 mmol Diazadiboretidin-Komponente [3] hinzu und rührt 2 h bei 50 °C. Bei –30 °C kristallisierendes, unumgesetztes Mo(CO)₆ wird filtriert und das Filtrat zur Trockene gebracht. Aus Hexan erhält man 74% gelbes, kristallines **4b**, Zers.-P. 197 °C. – ¹H-NMR: δ = 1,14 (s; *t*Bu), 1,26–1,59 (Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 4,6 (t; C-1 von Et), 10,0 (q; C-2 von Et), 31,7 (q; C-2 von *t*Bu), 51,6 (s; C-1 von *t*Bu), 211,0 und 220,6 (2s; CO). – MS: *m/e* = 430 (14%; M), 402 (30; M–CO), 374 (8; M–2CO), 346 (100; M–3CO), 318 (59; M–4CO), 207 (81; M–Mo(CO)₄–CH₃) u. a.

C₁₆H₂₈B₂MoN₂O₄ (430,0)

Ber. C 44,70 H 6,56 N 6,52,

Gef. C 44,46 H 6,71 N 6,63.

Tetracarbonyl(1,3-di-tert-butyl-2,4-diethyl-1,3,2,4-diazadiboretidin)wolfram (5b)

Ebenso setzt man 5,7 mmol Hexacarbonylwolfram mit 3,1 mmol Diazadiboretidin um. Überschüssiges W(CO)₆ und Lösungsmittel werden im Hochvak. entfernt, zuletzt bei 45 °C. Aus Hexan erhält man 93% gelbes, kristallines **5b**, Zers.-P. 124 °C. – ¹H-NMR: δ = 1,16 (s; *t*Bu), 1,14–1,68 (Et). – ¹³C-NMR: δ = 3,4 (t; C-1 von Et), 10,8 (q; C-2 von Et), 31,7 (q; C-2 von *t*Bu), 52,7 (s; C-1 von *t*Bu), 203,4 und 209,9 (2s; CO). – MS: *m/e* = 518 (48%; M⁺) 490 (92; M–CO), 462 (14; M–2CO), 434 (100; M–3CO), 406 (73; M–4CO), 207 (35; M–W(CO)₄–CH₃) u. a.

C₁₆H₂₈B₂N₂O₄W (517,9)

Ber. C 37,11 H 5,45 N 5,41,

Gef. C 36,98 H 5,14 N 4,93.

Tetraisopropyl-1,3,2,4-diazadiboretidin

0,9 mmol käufliches Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan wird durch Bestrahlen in 50 ml THF in Mn(C₅H₄Me)(CO)₂(THF) übergeführt. Zu der auf 45 °C erwärmten Lösung tropft man eine auf –78 °C gekühlte Lösung von 33 mmol Isopropyl(isopropylimino)boran [1] in 20 ml Toluol. Bei Sdp.₁ 120 °C destilliert man 84% zunächst flüssiges Pro-

dukt, das bei R.T. in der Vorlage unter Cyclodimerisierung zum entsprechenden Octahydrotetrazatetraborocin erstarrt. – Die NMR-Messungen wurden bei 100 °C in D₈-Toluol ausgeführt. – ¹H-NMR: δ = 0,99 (d; CH₃), 3,3 (sept; CH). – ¹¹B-NMR: δ = 45,6. – ¹³C-NMR: δ = 18,3 (q; CH₃ von BiPr), 26,4 (q; CH₃ von NiPr), 43,8 (d; CH von NiPr). – MS: *m/e* = 222 (3%; M⁺), 207 (100; M–CH₃), 165 (3; M–CH₃–C₃H₆), 122 (10; M–CH₃–C₃H₆–C₃H₇) u. a. – Molmasse (osmometr. in Toluol bei 80 °C) 235 g/mol.

C₁₂H₂₈B₂N₂ (222,0)

Ber. C 64,93 H 12,71 N 12,62,

Gef. C 64,51 H 12,74 N 12,36.

Octaisopropyloctahydro-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetraborocin

Das Produkt erhält man wie oben beschrieben. – ¹¹B-NMR (D₈-Toluol): δ = 40,0. – ¹³C-NMR (D₈-Toluol): δ = 23,6 (q; CH₃ von BiPr), 28,7 (q; CH₃ von NiPr), 46,8 (d; CH von NiPr).

Röntgenstrukturanalyse von 2c und 5d

Hierzu wurde ein Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer mit MoK_α-Strahlung und Graphitmonochromator eingesetzt. Die Kristalle waren unter Inertgas in einer Glaskapillare eingeschlossen, die Zelldimensionen wurden durch automatische Indizierung zentrierter Reflexe und die Laue-Symmetrie durch Schwenkaufnahme direkt auf dem Diffraktometer bestimmt. Beide Datensammlungen erfolgten mit der ω-Scan-Technik. Die empirische Absorptionskorrektur von **5d** benutzte die der Kristallform angenäherten Ellipsoidparameter aus ω-Scan-Daten von 8 Reflexen, verteilt über den 2θ-Bereich bis 35°. Der interne *R*-Wert fiel dabei von 12 auf 3%. Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. In der Block-Kaskaden-Verfeinerung erhielten alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrope Temperaturfaktoren, die Wasserstoffatome wurden als starre Gruppen (H–C–H bzw. C–C–H 109,5°, C–H 96 pm) mit jeweils gleichen isotropen Temperaturfaktoren für die Methyl- bzw. Methylengruppen verfeinert.

- [1] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31**, 123 (1987).
- [2] K. Delpy, D. Schmitz und P. Paetzold, *Chem. Ber.* **116**, 2994 (1983).
- [3] K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold und C. von Plotho, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1696 (1984).
- [4] T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch und R. Winter, *Chem. Ber.* **119**, 900 (1986).
- [5] D. C. Andrews und G. Davidson, *J. Organomet. Chem.* **76**, 373 (1974).

- [6] R. G. Amiet, P. C. Reeves und R. Pettit, *Chem. Commun.* **1967**, 1208.
- [7] K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem.* **95**, 729 (1983); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 716 (1983).
- [8] W. Strohmeier, G. Matthias und D. von Hobe, *Z. Naturforsch.* **15b**, 813 (1960).