

Günter Schmid

Metall-Bor-Verbindungen, VIII¹⁾

Aminoborane als π -Liganden in Metallkomplexen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 10. September 1969)

Mono- und Bis(dialkylamino)-borane fungieren als Liganden in Eisen(0)- und Nickel(I)-Komplexen. Beispiele sind die Verbindungen $(\text{CO})_3\text{Fe}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCH}_3$ (1), $(\text{CO})_3\text{FeCH}_2=\text{CH}-\text{B}(\text{Br})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (2) und $(\pi-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (3), deren Darstellung beschrieben wird und deren spektroskopische Untersuchung nahelegt, daß das BN-System dieser Aminoborane eine π -Ligandenfunktion erfüllt.

Metal Boron Compounds, VIII¹⁾

Aminoboranes as π -Ligands in Metal Complexes

Mono- and bis(dialkylamino)-boranes serve as π -donors in complexes of iron(0) and nickel(I). The compounds $(\text{CO})_3\text{Fe}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCH}_3$, $(\text{CO})_3\text{FeCH}_2=\text{CH}-\text{B}(\text{Br})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ and $(\pi-\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ were synthesised and are discussed. Their i.r. and ¹¹B-n.m.r. spectra indicate π -bonds between the BN-systems and the metal atoms.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Metallkomplexen beschrieben, in denen cyclische und offenkettige Bor-Stickstoff-Systeme als Liganden dienen. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen legen π -Donorfunktion dieser Liganden nahe²⁻⁵⁾. Da Tris(dimethylamino)-boran Verbindungen des Typs $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{BM}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)⁵⁾ bildet, sollten auch andere einfache Aminoborane Metall-Aminoborankomplexe bilden können. Wir untersuchten daher das Verhalten von Bis(dimethylamino)-methylboran, Vinyl-dimethylamino-bromboran und Dimethylamino-dimethylboran gegenüber einigen Komplexen des Eisens und Nickels.

Während die Carbonyle der VI. Nebengruppe ebenso wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für eine direkte Umsetzung mit Aminoboranen oder Borazolen zu inert sind (man verwendet deshalb die entsprechenden Acetonitrilkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs)⁴⁾,

1) VII. Mitteil.: G. Schmid, Chem. Ber. 102, 191 (1969).

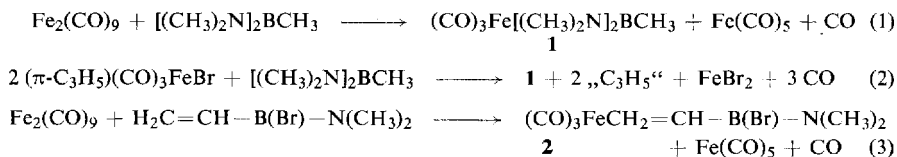
2) H. Nöth und W. Regnet, Z. anorg. allg. Chem. 352, 1 (1967).

3) R. Prinz und H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).

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

5) G. Schmid, H. Nöth und J. Deberitz, Angew. Chem. 80, 282 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 293 (1968).

erlaubt die ungleich höhere Reaktionsbereitschaft des Dieisenenneacarbonyls die Synthese von Aminoboran-eisentricarbonyl-Verbindungen. Ebenso eignet sich auch π -Allyl-tricarbonyl-eisenbromid als Ausgangsverbindung, bei dem es zum Ersatz der Allylgruppe durch das Aminoboran kommt.

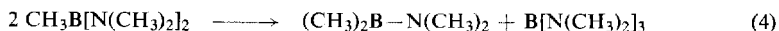


Läßt man nämlich nach den Gleichungen (1) bzw. (2) Bis(dimethylamino)-methylboran in Dioxan bei Raumtemperatur mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{FeBr}$ reagieren, so erhält man nach sorgfältiger Fraktionierung im Hochvakuum orange-farbene Kristalle von **1**, die sich an der Luft augenblicklich, in Stickstoffatmosphäre im Verlaufe weniger Stunden zersetzen. In der Kälte ist **1** etwas länger haltbar. Die Ausbeute beträgt allerdings nur wenige Prozente. Stets entstehen noch ölige, nicht identifizierte Produkte, so daß Gleichungen (1) und (2) nur einen Teil des Reaktionsgeschehens beschreiben.

Eine etwas größere Stabilität als **1** weist die nach Gleichung (3) erhältliche Komplexverbindung **2** auf, in der eine B-N-Gruppierung durch die isostere C=C-Gruppe ersetzt ist. **2** besteht aus leuchtend gelben, flüchtigen Kristallen, die i. Hochvak. durch Fraktionieren von den übrigen Reaktionsprodukten abzutrennen ist. Die Verbindung zersetzt sich ab 30° unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

Ebenso wie Tris- und Bis(dimethylamino)-borane übernehmen auch Mono(dialkylamino)-borane, wie $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$, Ligandenfunktion, sofern geeignete, reaktionsfreudige Metallkomplexe als Reaktionspartner dienen. Als solcher ist z. B. das äußerst reaktive Bis(π -allyl)-nickel anzusehen, das bereits bei Raumtemperatur eine beachtliche Zerfallsneigung zeigt. Erfolgt der Zerfall von Bis(π -allyl)-nickel in einem großen Überschuß von Dimethylamino-dimethylboran bei Raumtemperatur, so bildet sich in 2–3 Tagen neben metallischem Nickel und einer Reihe organischer Begleitprodukte, die nicht untersucht wurden, eine Verbindung der Zusammensetzung $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**3**), die als orangerotes Öl bei 25° i. Hochvakuum isoliert werden kann.

Überraschenderweise fällt **3** auch bei der Umsetzung von $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ mit $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ an und nicht, wie erwartet, $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCH}_3$. Die Entstehung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ aus $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ unter so milden Bedingungen ist ungewöhnlich, da die Zersetzungsgeschwindigkeit von $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ erst bei Temperaturen $>120^\circ$ merklich ist⁶⁾. Folglich dürfte die Disproportionierung von $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ nach (4) auf katalytische Einflüsse zurückzuführen sein. Das nach



(4) zu fordernde Tris(dimethylamino)-boran läßt sich im Reaktionsgemisch ¹¹B-kernresonanzspektroskopisch identifizieren.

⁶⁾ G. Abeler, H. Bayrhuber und H. Nöth, Chem. Ber. **102**, 2249 (1969).

Physikalische Eigenschaften, Bindungsverhältnisse und Struktur

In der Tabelle sind einige Eigenschaften der dargestellten Aminoboran-Metall-Komplexe sowie der dazugehörigen Aminoborane enthalten.

Physikalische Eigenschaften von Aminoboranen und Aminoboran-Metall-Komplexen

Verbindung	Aussehen	$\nu\text{C}=\text{O}^{\text{a)}$	$\nu\text{B}-\text{N}^{\text{a)}$	$\nu\text{C}-\text{C}^{\text{a)}$	$\delta \text{ (11B}^{\text{b)})}$	$\Delta \delta^{\text{b)}$
$(\text{CO})_3\text{Fe}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCH}_3$ 1	orangerote Kristalle	2040 st ^{c)} 1990 sst 1915 sst	1465		20.0	13.5
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCH}_3$	farblose Flüssigkeit		1505		-33.5 ⁷⁾	
$(\text{CO})_3\text{FeCH}_2=\text{CHB}(\text{Br})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 2	gelbe Kristalle	2080 st 2000 sst 1975 sst	1410	1585	-27.2	7.4
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{B}(\text{Br})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	farblose Flüssigkeit		1425	1608	-34.6	
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 3	orangerotes Öl		1478		-32.5	12.1
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	farblose Flüssigkeit		1510		-44.6 ⁷⁾	

a) Angegeben in cm^{-1} , aufgenommen mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Mod. 225.

b) Lösung in Benzol, chemische Verschiebungen in ppm, bezogen auf $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als externen Standard.

c) st = stark, sst = sehr stark.

Von **1** und **2** konnte wegen ihrer Zersetzlichkeit das Molekulargewicht nicht bestimmt werden, jedoch legt ihre Flüchtigkeit, die mit der von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vergleichbar ist, monomeren Molekülaufbau nahe. Von **3** wurde massenspektroskopisch das Molekulargewicht der monomeren Verbindung sowie einige zu erwartende Fragmentierungsprodukte gefunden:

	<i>m/e</i>
$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^+$: 269
$\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^+$: 228
$(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)^+$: 184
$\text{Ni}[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$: 143

Dem Nickelatom in **3** kommt formal die Oxydationsstufe +1 zu, d. h. die Verbindung sollte paramagnetisch sein. Die NMR-spektroskopische Untersuchung legt jedoch Diamagnetismus nahe. Es ist daher wahrscheinlich, daß **3** in Lösung dimer vorliegt. Eine Metall-Metall-Wechselwirkung dürfte aus sterischen Gründen nur schwach ausgeprägt sein, zumal das Massenspektrum, in welchem die höchste Massenzahl bei 269 liegt, dem Molekulargewicht des Monomeren entspricht.

Die IR-Spektren der beiden Aminoboran-eisentricarbonyle zeigen drei C=O-Valenzschwingungen, wie sie auch bei anderen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Derivaten beobachtet wurden⁸⁾. Damit ist auch sichergestellt, daß die beiden Aminoborane $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{B}(\text{Br})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ als zweizählige Liganden

⁷⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

⁸⁾ S. Otsuka, T. Yoshida und A. Nakamura, Inorg. Chem. **6**, 20 (1967).

wirken. Erwartungsgemäß verschieben sich die $\nu_{C=C}$ - bzw. ν_{B-N} -Frequenzen beim Übergang vom freien Liganden zum π -Komplex langwellig. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei Aromaten- und Olefin-Metall- π -Komplexen, die ebenfalls langwellige Verschiebungen der C=C-Schwingungen aufweisen.

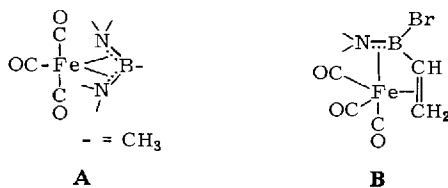
Die Befunde der ^{11}B -Kernresonanzspektroskopie legen, wie in den bereits beschriebenen Aminoboran-Metallkomplexen²⁻⁵, eine π -komplexe Bindung der Aminoboranliganden mit einer starken Metall-Bor-Wechselwirkung nahe. Bei **1**–**3** erfolgt nämlich im Vergleich zum freien Aminoboran eine relativ starke Verschiebung der Resonanzsignale zu höherem Feld. In der letzten Spalte der Tabelle ist die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen freiem und komplex gebundenem Aminoboran aufgeführt.

Zwischen ringförmigen und offenkettigen Aminoboranen (Borazolen, Borazenen) besteht hinsichtlich des chemischen Verhaltens der B–N-Bindungen kein grundlegender Unterschied. Die beim Hexamethylborazol-tricarbonylchrom⁴) oder Bis(3,4-dimethyl-2,5-diphenylcyclo-1,3,4-triaza-2,5-diboroly)-eisen(II)²) angenommenen hexamethylbenzol-tricarbonylchrom- bzw. ferrocen-analogen Bindungsverhältnisse zwischen Metallatom und Ringsystem lassen sich zwanglos auf Metallkomplexe mit einfachen Aminoboranen übertragen, denn die NMR-Daten belegen eine Wechselwirkung des Boratoms mit dem Metallatom.

Die bekannte Isosteriebeziehung zwischen B–N- und C=C-Systemen unterstreicht Verbindung **2**, in der $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{B}(\text{Br})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ als butadienanaloge Verbindung fungiert.

Analog dem zweizähligen Charakter dieser Verbindungen sind Dialkylaminoborane wie Dimethylamino-dimethylboran als äthylenanaloge, einzählige Liganden zu betrachten. In **3** ersetzen zwei Moleküle $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ eine π -Allylgruppe von $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$.

Für die Verbindungen **1** und **2** schlagen wir auf Grund der vorliegenden Ergebnisse die Strukturen gemäß **A** und **B** vor.



A Strukturvorschlag für $(\text{CO})_3\text{Fe}\{(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{BCH}_3$, (**1**),

B Strukturvorschlag für $(\text{CO})_3\text{FeCH}_2\cdots\text{CH}-\text{B}(\text{Br})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**2**)

Zusammenfassend zeigen die bisherigen Ergebnisse, daß Aminoboransysteme offenkettiger Natur bei geeigneter Wahl der Reaktionspartner ebenso wie ihre cyclischen Vertreter als Liganden in Metallkomplexen dienen können. Die hohe Flüchtigkeit der Verbindungen, die Verschiebung der CO-Frequenzen und die kernresonanzspektroskopischen Ergebnisse weisen die Aminoboran-Metall-Komplexe als typische π -Komplexe aus. Dies bedeutet, daß nicht nur das freie Elektronenpaar am Stickstoff

bei der Bindung des Liganden an das Metallatom beteiligt ist, sondern auch das Boratom. Dabei muß zunächst noch offen bleiben, ob dem Stickstoffatom bevorzugt eine Donor- und dem Boratom eine Akzeptorfunktion zugesprochen werden muß, oder ob man das *Chattsche* Bindungsmodell für Olefin-Metall-Komplexe zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse heranzieht.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Nöth, danke ich für wertvolle Diskussionsbeiträge sowie die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herr H. Oehling half bei den präparativen Arbeiten, Frau H. Schell fertigte die IR-Spektren an. Ihnen sei ebenfalls herzlich gedankt.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Untersuchungen, soweit sie nicht in einer Hochvakuumapparatur durchgeführt wurden, erfolgten in einer Stickstoffatmosphäre unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. Die verwendeten Lösungsmittel wurden frisch destilliert und stickstoffgesättigt eingesetzt.

Bis(dimethylamino)-methylboran-tricarbonyl-eisen(0) (**1**)

a) Aus $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ und $Fe_2(CO)_9$: 2.2 g $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ ⁹⁾ (20.0 mMol) und 7.2 g $Fe_2(CO)_9$ ¹⁰⁾ (20.0 mMol) werden in 50 ccm Dioxan 5 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich eine tief dunkelrote Lösung neben wenig Niederschlag, von dem mittels einer G 3-Fritte abgetrennt wird. Man kondensiert anschließend bei $25^\circ/10^{-4}$ Torr sämtliche flüchtigen Produkte in eine auf -196° gekühlte Falle. Das gelbe Substanzgemisch wird auf 0° erwärmt und bei dieser Temperatur i. Hochvak. langsam Dioxan und $Fe(CO)_5$ abgezogen. Aus dem roten, teilweise öligen Rückstand lassen sich dann bei Raumtemperatur und 10^{-4} Torr orangefarbene Kristalle von **1** heraussublimieren. Ausb. 100–200 mg (2–4%).

$C_8H_{15}BF_2FeN_2O_3$ (253.9) Ber. B 4.26 Fe 22.00 N 11.03 Gef. B 4.7 Fe 21.40 N 10.84

b) Aus $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ und $(CO)_3Fe(Br)(\pi-C_3H_5)$ ¹¹⁾: 1.6 g $(CO)_3Fe(Br)(\pi-C_3H_5)$ (6.2 mMol) und 0.7 g $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ (6.2 mMol) werden in 100 ccm Dioxan 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Man trennt die dunkelrote Lösung vom Niederschlag, der im wesentlichen aus $FeBr_2$ und Ausgangskomplex besteht. Die Aufarbeitung der Lösung erfolgt wie unter a) beschrieben. **1** kann leicht ¹¹B-kernresonanzspektroskopisch durch sein Signal bei -20.0 ppm gegen $F_3B \cdot O(C_2H_5)_2$ identifiziert werden. Ausb. 155–310 mg (2–4%).

Vinyl-dimethylamino-bromboran-tricarbonyl-eisen(0) (**2**): Zu einer Lösung von 1.4 g $H_2C=CH-B(Br)-N(CH_3)_2$ ¹²⁾ (8.7 mMol) in 50 ccm Äther gibt man 3.1 g $Fe_2(CO)_9$ (8.7 mMol) und rührt bei Raumtemperatur 6 Std. Nach dieser Zeit hat sich sämtliches $Fe_2(CO)_9$ umgesetzt. Von kleinen Mengen Rückstand wird abgefrittet. I. Hochvak. kondensiert man dann bei -40 bis -50° Äther und $Fe(CO)_5$ in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle. Aus dem braunen Rückstand sublimieren bei 10^{-4} Torr und 25° gelbe Kristalle von **2**. Ausb. 260 mg (10%).

$C_7H_9BBFeNO_3$ (301.5) Ber. C 27.90 H 3.00 B 3.59 Br 26.53 Fe 18.50 N 4.64
Gef. C 28.04 H 3.12 B 3.9 Br 26.00 Fe 17.70 N 5.10

⁹⁾ H. Nöth und P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 297 (1963).

¹⁰⁾ J. Dewar und H. O. Jones, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B **76**, 564 (1905).

¹¹⁾ H. D. Murdoch und E. Weiss, Helv. chim. Acta **45**, 1927 (1962).

¹²⁾ P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **3**, 626 (1964).

Bis(dimethylamino-dimethylboran)-allyl-nickel(I) (**3**): Auf 2.0 g ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5$)₂Ni¹³, die sich in der Falle einer Hochvakuumapparatur befinden, kondensiert man ca. 10 ccm (CH₃)₂B-N(CH₃)₂¹⁴ und läßt das Reaktionsgemisch unter Stickstoff 2–3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Neben metallischem Nickel bildet sich eine dunkelrote Lösung. Zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte kondensiert man alle flüchtigen Anteile bei 25° in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle und trennt das Reaktionsgemisch durch fraktionierte Kondensation. Dazu kühlt man die Falle auf –40° und entfernt bei 10^{–4} Torr nichtumgesetztes ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5$)₂Ni und (CH₃)₂B–N(CH₃)₂. Als Kondensationsrückstand bleiben etwa 200 mg rotes **3**, das bei 25° und 10^{–4} Torr in eine –196° kalte Falle kondensiert wird. Ausb. ca. 100 mg.

C₁₁H₂₉B₂N₂Ni (269.7) Ber. B 8.02 N 10.39 Ni 21.76 Gef. B 7.9 N 10.05 Ni 20.98
Mol.-Gew. 269 (massenspektroskop.)

¹³) G. Wilke und B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **73**, 756 (1961).

¹⁴) C. E. Erickson und J. G. Livingstone, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 1000.