

## *N*-Boryl- und *N*-Silylketimine als Komplexligenanden

Günter Schmid\* und Lothar Weber

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn,  
D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

Eingegangen am 17. September 1973

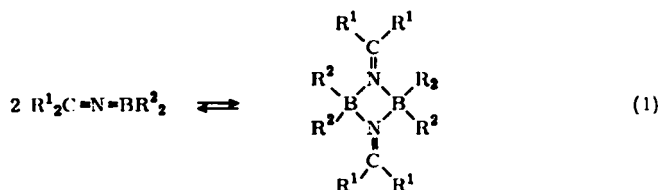
*N*-(Diäthylboryl)- und *N*-(Trimethylsilyl)diphenylketimin reagieren mit Bis(benzonitril)-palladiumdichlorid in guten Ausbeuten zu den gelben *N*-Boryl- bzw. *N*-Silylketimin-Komplexen  $[(C_6H_5)_2CNB(C_2H_5)_2]_2PdCl_2$  und  $[(C_6H_5)_2CNSi(CH_3)_3]_2PdCl_2$ . Triphenylphosphin substituiert die Ketimine unter Bildung von *trans*- $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$ . Wie  $^{11}B$ -NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, scheinen in beiden Komplexen die Ketimin-Moleküle durch die  $C=N$ -Gruppe an das Palladium koordiniert zu sein. Eine mögliche Bindung des *N*-Borylketimins über das  $BN$ - $\pi$ -System kann ausgeschlossen werden.

### *N*-Boryl- and *N*-Silylketimines as Complex Ligands

*N*-(Diethylboryl)- and *N*-(trimethylsilyl)ketimine react with bis(benzonitrile)palladium dichloride in good yields to afford the yellow *N*-boryl- and *N*-silylketimine complexes,  $[(C_6H_5)_2CNB(C_2H_5)_2]_2PdCl_2$  and  $[(C_6H_5)_2CNSi(CH_3)_3]_2PdCl_2$ , respectively. Triphenylphosphine substitutes the ketimines to give *trans*- $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$ . As  $^{11}B$  n. m. r. and i. r. spectroscopic investigations show, in both complexes the ketimine molecules seem to be coordinated to the palladium by the  $C=N$ -group. A possible bond of the *N*-borylketimine *via* the  $BN$ - $\pi$ -system can be excluded.

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Ligandeneigenschaften von Bor-Stickstoff-Systemen, deren isoelektronische Verwandtschaft zu entsprechenden Kohlenstoffverbindungen vielfach auch zu analogen Metall-Komplexen führt<sup>1-5</sup>), prüften wir erstmals ein *N*-Borylketimin,  $(C_6H_5)_2CNB(C_2H_5)_2$ , auf seine Verwendbarkeit als Komplexligand.

*N*-Borylketimine (Azomethinborane) treten je nach der organischen Carbonylverbindung, von der sie sich ableiten, monomer oder dimer auf. Durch geeignete Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  läßt sich die Lage des Gleichgewichtes (1) beeinflussen.



1) H. Nöth und W. Regnet, Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 1 (1967).

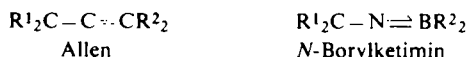
2) R. Prinz und H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 91 (1967).

3) G. Schmid, J. Deberitz und H. Nöth, Angew. Chem. 80, 282 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 293 (1968).

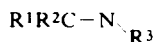
4) G. Schmid, Chem. Ber. 103, 528 (1970).

5) G. Schmid und L. Weber, Z. Naturforsch. 25 B, 1083 (1970).

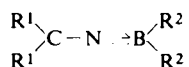
Während dimere *N*-Borylketimine den 1,3-Dimethylen-cyclobutanen formal analog sind, entsprechen die monomeren Verbindungen den isoelektronischen Allenen:



Zum Verständnis der Struktur monomerer *N*-Borylketimine sei erwähnt, daß organische Ketimine der Zusammensetzung  $R^1R^2C=NR^3$  ( $R^1, R^2$  – Aryl, *tert*-Butyl;  $R^3$  – Alkyl) eine gewinkelte Struktur mit  $sp^2$ -hybridisiertem Stickstoff besitzen:

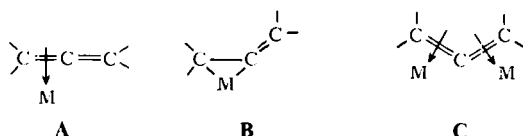


Sind dagegen am Stickstoffatom Substituenten vorhanden, die mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs in Wechselwirkung treten können, z. B. Borylgruppen  $BR_2$ , ist eine lineare Anordnung des BNC-Skeletts gegeben:



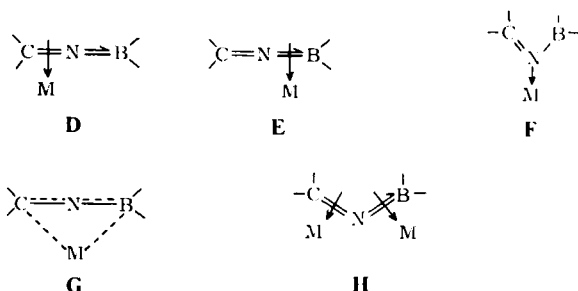
Damit wird die Analogie zu Allensystemen deutlich sichtbar.

Allen und seine Derivate wurden wiederholt zur Komplexbildung verwendet, wobei drei Strukturtypen resultierten. Neben einfachen Olefin- $\pi$ -Komplexen<sup>6)</sup> vom Typ A



kann das Allen  $\sigma$ -Komplexe der Form **B**<sup>7,8)</sup> und  $\pi$ -Komplexe nach **C** bilden, in denen beide Doppelbindungen unabhängig voneinander zur  $\pi$ -Bindung befähigt sind<sup>9)</sup>.

Die Möglichkeiten der Koordination von *N*-Borylketiminen an Metalle sind durch die Formeln **D**–**H** wiedergegeben.



Dagegen ist die Zahl der Koordinationsmöglichkeiten für ein *N*-Silylketimin kleiner. Hier kommt nur das N-Atom oder die C=N-Gruppe als Donor in Betracht, da erfahrungsgemäß die SiN-Gruppe nicht als  $\pi$ -Ligand fungieren kann.

<sup>6)</sup> M. H. Christolm, H. C. Clark und D. H. Hunter, Chem. Commun. 1971, 809.

<sup>7)</sup> S. Otsuka, K. Tani und A. Nakamura, J. Chem. Soc. A 1969, 1404.

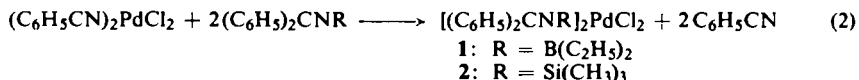
<sup>8)</sup> K. Toshihide, Y. Noritaka, K. Nobutani und K. Masao, Chem. Commun. 1969, 317.

<sup>9)</sup> P. Racanelli, G. Pantini, A. Immirza, G. Allegra und L. Porri, Chem. Commun. 1969, 361.

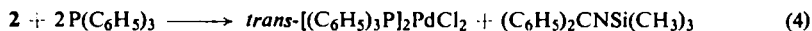
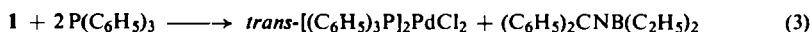
### Darstellung von Bis[*N*-(diäthylboryl)benzophenonimin]palladiumdichlorid (**1**) und Bis[*N*-(trimethylsilyl)benzophenonimin]palladiumdichlorid (**2**)

Zur Synthese von Bor-Stickstoff-Metallkomplexen hat sich vielfach die Substitution leicht abspaltbarer Liganden in Metallkomplexen durch die Bor-Stickstoff-Verbindung bewährt.

So führt auch die Umsetzung von monomerem *N*-(Diäthylboryl)benzophenonimin,  $(C_6H_5)_2CNB(C_2H_5)_2$ , mit Bis(benzonitril)palladiumdichlorid ohne Verwendung eines Lösungsmittels in guter Ausbeute zu **1**. Unter vergleichbaren Bedingungen liefert *N*-(Trimethylsilyl)benzophenonimin,  $(C_6H_5)_2CNSi(CH_3)_3$ , den Komplex **2**.



**1** und **2** stellen gelbe, luftempfindliche Komplexe dar, die sich besonders in Lösung leicht zersetzen. Aus diesem Grund lassen sich *N*-Borylketimin-Komplexe aus dimeren, kristallinen *N*-Borylketiminen nicht darstellen, da hierzu Lösungsmittel notwendig werden. In **1** und **2** lassen sich die Ketimin-Moleküle leicht durch Triphenylphosphin substituieren:



In beiden Fällen bildet sich neben dem Boryl- bzw. Silylketimin *trans*- $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$ .

### Spektroskopische Untersuchungen

Aussehen und Verhalten von **1** und **2** deuten bereits auf ähnliche Bindungsverhältnisse in beiden Komplexen hin. Zur Eingrenzung der Bindungsmöglichkeiten **D**–**H** für **1** diente die Aufnahme des <sup>11</sup>B-Kernresonanzspektrums. Zwar wird bei der Aufnahme dieses Spektrums in Methylchlorid durch fortschreitende Zersetzung des Komplexes bei  $-30^\circ C$  ein stetig zunehmendes Signal bei  $-36 \pm 2$  ppm (gegen ext. BF<sub>3</sub>-Ätherat) beobachtet, doch läßt sich das <sup>11</sup>B-Resonanzsignal bei  $-54 \pm 2$  ppm einwandfrei dem Komplex  $[(C_6H_5)_2CNB(C_2H_5)_2]_2PdCl_2$  (**1**) zuordnen. Das bedeutet gegenüber dem freien *N*-Borylketimin eine Tieffeldverschiebung von  $18 \pm 2$  ppm und entspricht einer beträchtlichen Elektronenverarmung am Boratom. Nach den bisherigen Erfahrungen an komplexgebundenen Bor-Stickstoff-Systemen führt eine  $\pi$ -Wechselwirkung (in diesem Fall ist damit eine gleichzeitige Wechselwirkung des Metalls mit Stickstoff- und Boratom zu verstehen) in allen Fällen zu einer Hochfeldverschiebung des Borsignals, zumindest aber zum Erhalt der ursprünglichen elektronischen Abschirmung des Boratoms. Somit sollten die Bindungsmöglichkeiten **E**, **G** und **H** nicht in Betracht kommen. Es verbleiben somit **D** und **F** als Bindungsprinzipien. Nur diese sollten auch für die Koordination des *N*-Silylketimins in **2** in Frage kommen. Die Alternativen **D** und **F** für beide Komplexe können allenfalls IR-spektroskopisch unterschieden werden.

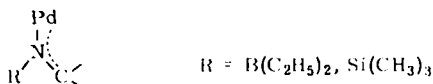
Im monomeren  $(C_6H_5)_2CNB(C_2H_5)_2$  beobachtet man im IR-Spektrum eine gekoppelte antisymmetrische BNC-Valenzschwingung bei  $1787\text{ cm}^{-1}$  (Lit.<sup>10</sup>  $1793\text{ cm}^{-1}$ ).

<sup>10</sup> J. R. Jennings, J. Pattison, C. Summerford, K. Wade und K. B. Wyatt, Chem. Commun. 1968, 250.

Im Komplex **1** treten Schwingungen bei 1600 und 1575  $\text{cm}^{-1}$  auf, erstere mit angedeuteter Aufspaltung, letztere mit einer Schulter bei 1560  $\text{cm}^{-1}$ . Das bedeutet eine langwellige Verschiebung der  $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung, die in unkoordinierten Ketiminen bei ca. 1650  $\text{cm}^{-1}$  auftritt.

Bei Lewis-Säure-Base-Addukten von Azomethinen mit Lewis-Säuren wird stets eine hochfrequente Verschiebung der  $\nu\text{C}=\text{N}$ -Bande beobachtet<sup>11)</sup>. Die gefundene langwellige Verschiebung schließt deshalb eine reine Stickstoff-Metall- $\sigma$ -Bindung aus. Vielmehr spricht der beobachtete Effekt für eine Beteiligung des  $\text{CN}$ - $\pi$ -Systems an der Bindung zum Palladium, so daß in Wirklichkeit eine Kombination der Modelle **D** und **F** die Bindungsverhältnisse am besten wiedergeben dürfte.

*N*-(Trimethylsilyl)diphenylketimin weist bei 1650  $\text{cm}^{-1}$  eine starke Bande für die  $\nu\text{C}=\text{N}$ -Schwingung auf. In **2** ist diese Schwingung um 58  $\text{cm}^{-1}$  nach 1592  $\text{cm}^{-1}$  langwellig verschoben, so daß auch hier eine reine N-Koordination an das Metallatom wenig wahrscheinlich ist<sup>11)</sup>. Die Beteiligung der  $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe als reiner  $\pi$ -Ligand sollte jedoch eine weitaus langwelligere Verschiebung, als sie hier beobachtet wird, bedingen<sup>12)</sup>. Die gleiche Überlegung gilt auch für Komplex **1**. Sowohl in **1** als auch in **2** wird deshalb eine Bindung nahegelegt, die sowohl durch Koordination des N-Atoms an das Palladium als auch durch gleichzeitige Rückbindung aus besetzten Metall-d-Orbitalen in antibindende Molekülorbitale der  $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe gekennzeichnet ist. Sowohl für den *N*-Boryl- als auch den *N*-Silylkomplex ergibt sich deshalb die gleiche Bindungsvorstellung, die sich folgendermaßen darstellen läßt:



Das Protonenspektrum von **2** zeigt für die Protonen der  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen nur ein Signal bei  $-0.01$  ppm (gegen int. TMS) (freies *N*-Silylketimin:  $+0.03$  ppm) und damit die Äquivalenz beider Trimethylsilylgruppen.

Die Frage nach einer möglichen *cis-trans*-Isomerie der Komplexe **1** und **2** vermag das Studium des Schwingungsspektrums im fernen IR zu beantworten. Die  $\text{Pd}-\text{Cl}$ -Valenzschwingungen sind intensiv und erscheinen im Bereich von ca. 350–280  $\text{cm}^{-1}$ <sup>13)</sup>. Vernachlässigt man Abweichungen von der Lokalsymmetrie des  $\text{PdCl}_2$ -Systems durch die unsymmetrischen Liganden und durch Kristallgittereffekte, so sollten für den *trans*-Komplex eine, für das *cis*-Isomere zwei Schwingungen beobachtbar sein. Dies wird durch eine Reihe ähnlicher Beispiele bestätigt<sup>13)</sup>. **1** zeigt zwei Schwingungen bei 345 und 328  $\text{cm}^{-1}$ , bei **2** erscheint nur eine Bande bei 327  $\text{cm}^{-1}$ . Es liegt nach dem augenblicklichen Stand der Kenntnisse nahe, **1** eine *cis*- und **2** eine *trans*-Anordnung der Ketiminliganden zuzuschreiben, jedoch müssen zur endgültigen Sicherstellung die Br-Derivate untersucht werden.

<sup>11)</sup> B. Samuel, R. Snath, C. Summerford und K. Wade, J. Chem. Soc. A **1970**, 2019.

<sup>12)</sup> J. H. Chenard, D. Commercuc und J. Chauvin, J. Organomet. Chem. **33**, C 69 (1971).

<sup>13)</sup> J. R. Durig, R. Layton, D. W. Sink und B. R. Mitchell, Spectrochim. Acta **21**, 1367 (1965).

## Experimenteller Teil

Die beschriebenen Untersuchungen wurden unter Luftausschluß und in absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian HA 100, die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit dem Gerät Varian T 60 und die IR-Spektren mit dem Gitterspektrometer 475 von Perkin-Elmer angefertigt. Die analytischen Bestimmungen führten die Firma A. Bernhardt/Elbach und die Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg aus.

*Bis[N-(diäthylboryl)benzophenonimin]palladiumdichlorid (1)*: 0.36 g (0.9 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{-PdCl}_2$  werden mit 2 g (80 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CNB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>14)</sup> 20 h bei Raumtemp. gerührt. Zugabe von Pentan führt zur Ausfällung von hellgelbem Feststoff, der nach dem Abfritten so lange mit Pentan gewaschen wird, bis kein Benzonitril mehr nachzuweisen ist. Nach dem Trocknen i. Vak. erhält man 0.46 g **1** (73%, bezogen auf eingesetztes  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ ).

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$  (675.6) Ber. C 60.44 H 5.97 B 3.20 Cl 10.50 N 4.15  
Gef. C 60.31 H 5.79 B 3.26 Cl 10.51 N 4.26

*Umsetzung von 1 mit  $P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$* : 0.14 g (0.2 mmol) **1** und 0.50 g (1.9 mmol)  $P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  werden 3 h bei Raumtemp. in 50 ml Benzol gerührt. Aus der grünen Lösung scheidet sich rasch ein grünelber Niederschlag ab. Nach dem Abfritten wird dieser in viel Benzol aufgenommen, die Lösung von metallischem Palladium abgetrennt, auf ca. 30 ml eingengt und mit gleichem Volumen Pentan versetzt. Es fallen 0.1 g hellgelbes *trans*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$  aus, das durch Spektrenvergleich mit authent. Proben und C,H-Analysen identifiziert wurde.

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pd}$  (701.9) Ber. C 61.60 H 4.31 Gef. C 61.38 H 4.35

*Bis[N-(trimethylsilyl)benzophenonimin]palladiumdichlorid (2)*: 0.65 g (1.7 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CN})_2\text{PdCl}_2$  werden 16 h bei Raumtemp. in 5 g (19.8 mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ <sup>15)</sup> gerührt. Es bildet sich eine grünelbe Suspension, die mit einigen ml Pentan versetzt wird, um anschließend einen gelben Niederschlag abzufritten. Dieser wird wiederholt mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 0.78 g **2** (67%, bezogen auf eingesetztes  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PdSi}_2$  (684.1) Ber. C 56.18 H 5.69 Cl 10.37 N 4.09  
Gef. C 55.92 H 5.62 Cl 10.50 N 4.03

*Umsetzung von 2 mit  $P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$* : 0.31 g (0.45 mmol) **2** und 1.17 g (4.4 mmol)  $P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  werden in 50 ml siedendem Benzol 3 h umgesetzt. Aus der erkalteten Lösung kristallisieren 0.17 g *trans*- $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2$ . Weitere 0.09 g lassen sich aus der Mutterlauge durch Pentanzugabe ausfällen. Insgesamt: 0.26 g (80.5%). Die Identifizierung erfolgte durch Spektrenvergleich mit authent. Proben.

<sup>14)</sup> R. Schroen, Dissertation, Univ. Marburg 1969.

<sup>15)</sup> L. H. Cham und E. G. Rochow, J. Organomet. Chem. 9, 231 (1967).