

μ -[*tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran]-hexacarbonyldicobalt

Peter Paetzold* und Klaus Delpy

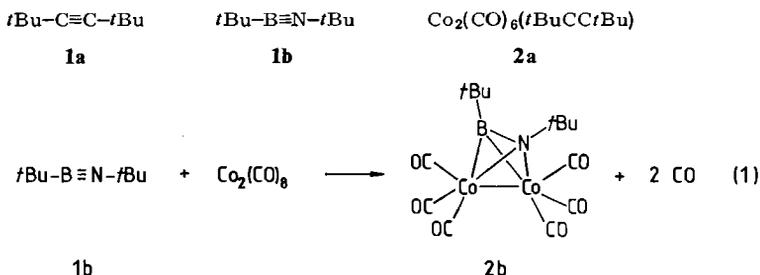
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 22. August 1984

 μ -[*tert*-Butyl(*tert*-butylimino)borane]-hexacarbonyldicobalt

The coordination compound $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{tBuBNtBu})$ (**2b**) is synthesized from $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and the iminoborane $\text{tBuB}\equiv\text{NtBu}$ (**1b**). According to IR and NMR data, the iminoborane acts in the same way as the isoelectronic alkyne $\text{tBuC}\equiv\text{CtBu}$, entering into a bridge position perpendicular to the CoCo bond.

Das Iminoboran $\text{tBu}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{tBu}$ (**1b**), eine bei 0°C lagerfähige, farblose Flüssigkeit, hat eine mit dem Alkin $\text{tBu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{tBu}$ (**1a**) vergleichbare Struktur mit linearer CBNC-Kette und einer BN-Dreifachbindung¹⁾. Zur strukturellen Analogie zwischen Iminoboranen und Alkinen tritt vielfach noch eine Analogie im chemischen Verhalten, etwa bei der Addition polarer Einfachbindungen oder bei der [2 + 3]-Cycloaddition^{2,3)}. Bei der Reaktion der Iminoborane mit Übergangsmetallen kann man – wieder in Analogie zu den Alkinen – eine Dimerisierung am Metall zum Cyclobutadien-homologen BNBN-Vierring beobachten⁴⁾. Alkine eignen sich als brückenständige Liganden zwischen zwei Übergangsmetallatomen, wobei die CC-Achse parallel oder senkrecht zur Metall-Metall-Achse orientiert sein kann⁵⁾. Aus dem Alkin **1a** und der Carbonyl-Verbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ einfach zugänglich ist die tief-kastanienbraune Koordinationsverbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{tBuCCtBu})$ (**2a**) mit einem tetraedrischen C_2Co_2 -Cluster als zentraler Struktureinheit^{6,7)}. In Analogie dazu haben wir nunmehr bei 0°C die Verbindung $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einem Überschuß des Iminoborans **1b** umgesetzt und dabei nach Gl. (1) die Verbindung **2b** in Form eines schwarzen Feststoffes erhalten.



Die kristalline Ordnung von **2b** ist offenbar erheblich gestört, da mit Röntgenstrahlung bisher keine Beugungsreflexe erzielt werden konnten. Eine mit **2a** vergleichbare Konstitution folgern wir für **2b** aus der charakteristischen Sequenz von fünf der für das CO-Ligandensystem zu erwartenden sechs Normalschwingungen vom Valenzschwingungs-Typ.

2a ⁷⁾ :	2073	2035	2020	2005	1990	cm ⁻¹
2b :	2082 (m)	2042 (st)	2020 (st)	2007 (st)	1992 (w)	cm ⁻¹

Die sechste Normalschwingung ist bei **2a**, Punktgruppe C_{2v} , vom A_2 -Typ und inaktiv. In der Titelverbindung **2b**, Punktgruppe C_s , könnte wegen der geringen Polarität des Liganden **1b** (Dipolmoment 0.20 D¹⁾) eine C_{2v} -Pseudosymmetrie die IR-Intensitäten im BN-fernen CO-Liganden-System diktieren und die Pseudo- A_2 -Schwingung inaktiv halten. — Ein analog zu **2b** aus dem Iminoboran Me—B \equiv N—*t*Bu und Co₂(CO)₈ hergestellter schwarzer Feststoff, dessen NMR-Signale in CDCl₃ mit denen von **2b** vergleichbar sind und auf eine Konstitution Co₂(CO)₆(MeBN*t*Bu) hindeuten, erwies sich bei Raumtemperatur als zersetzlich.

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

Experimenteller Teil

μ -[*tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran]-hexacarbonyldicobalt(*Co*—*Co*) (**2b**): Zu 0.89 g (2.6 mmol) Octacarbonyldicobalt in 100 ml Pentan gibt man bei 0°C 0.42 g (3.0 mmol) **1b**¹⁾, läßt unter Rühren auf Raumtemp. kommen und kondensiert i. Vak. das Lösungsmittel und überschüssiges **1b** ab. Aus Ether/Nitromethan (1:3) erhält man bei -20°C 0.95 g (86%) **2b**, Schmp. 158°C (Zers.). — ¹H-NMR (Bruker WH 270, CDCl₃): δ = 1.25 (s; 9H, *Bt*Bu), 1.31 (s; 9H, *Nt*Bu). — ¹¹B-NMR (Jeol JNM PS 100, CDCl₃): δ = 18.8. — ¹³C-NMR (Bruker WP 80, CDCl₃): δ = 31.2 (q; C-2 von *Bt*Bu), 33.8 (q; C-2 von *Nt*Bu), 59.0 (s; C-1 von *Nt*Bu), 199.9 (m; CO). — MS (Varian MAT CH 5, 70 eV): m/e = 425 (3%; M⁺), 397 (27; M — CO), 369 (43; M — 2 CO), 341 (20; M — 3 CO), 313 (82; M — 4 CO), 285 (45; M — 5 CO), 283 (100; M — 4 CO — 2 Me), 257 (10; M — 6 CO), 255 (90; M — 5 CO — 2 Me) u. a. — IR (Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580, Hexan): s. Text. C₁₄H₁₈BCo₂NO₆ (425.0) Ber. C 39.57 H 4.27 N 3.30 Gef. C 39.28 H 4.08 N 3.48

¹⁾ P. Paetzold, Ch. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. **117**, 1089 (1984).

²⁾ P. Paetzold, Ch. von Plotho, H. Schwan und H.-U. Meier, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 610 (1984).

³⁾ P. Paetzold und Ch. von Plotho, Chem. Ber. **115**, 3819 (1982).

⁴⁾ K. Delpy, D. Schmitz und P. Paetzold, Chem. Ber. **116**, 2994 (1983).

⁵⁾ D. M. Hoffman, R. Hoffmann und C. R. Fisel, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3858 (1982).

⁶⁾ E. M. Arnett, M. E. Strem und R. A. Friedel, Tetrahedron Lett. **19**, 658 (1961).

⁷⁾ F. A. Cotton, J. D. Jamerson und B. R. Stults, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1774 (1976).

[260/84]