

(0.77 mmol) Tetracarbonyldi- μ -chlorodirhodium in 10 ml Pentan werden 300 mg (1.48 mmol) Tri-*tert*-butylphosphan gegeben. Nachdem unter CO-Entwicklung eine klare Lösung entstanden ist, wird noch 5 h bei Raumtemperatur gerührt. 125 mg (0.77 mmol) (2c) werden langsam zugetropft. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag von (3c), der über eine Fritte abgetrennt wird. Aus der Mutterlauge kristallisiert innerhalb von 48 h weiteres (3c) als gelbe Prismen; Ausbeute 340 mg (56%), Zers. 90 °C.

Eingegangen am 28. Mai,
ergänzt am 14. September 1979 [Z 367]

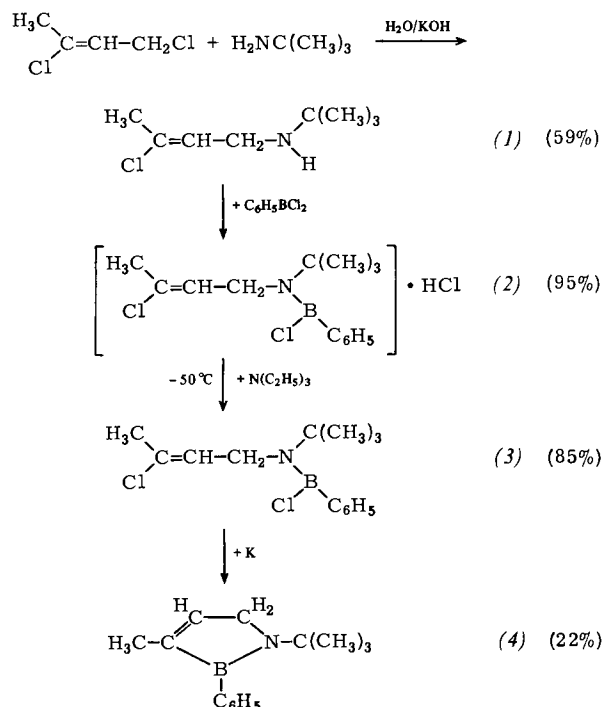
- [1] E. S. Bolton, R. Havlin, G. R. Knox, J. Organomet. Chem. 18, 153 (1969).
[2] P. Kalck, R. Poilblanc, Inorg. Chem. 14, 2779 (1975).
[3] G. Palyi, A. Vizi-Orosz, L. Marko, F. Marcati, G. Bor, J. Organomet. Chem. 66, 295 (1974).
[4] L. D. Rollman, Inorg. Chim. Acta 6, 137 (1972).
[5] H. Schumann, M. Heisler, Chem. Ber. 112, 541 (1979).
[6] J. Blum, G. Cielusek, A. Zoran, H. Schumann, noch unveröffentlicht.

Synthese von 1-*tert*-Butyl-3-methyl-2-phenyl- Δ^3 -1,2-azaborolin und Verwendung seines Anions als cyclopentadienylanaloges Komplexligand

Von Joachim Schulze und Günter Schmid^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

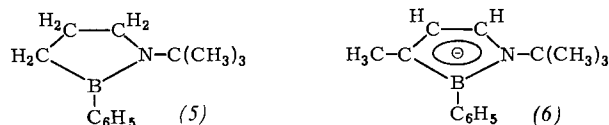
Die 1,2-Azaboroline leiten sich von Cyclopentadien durch Ersatz einer C=C- durch eine BN-Gruppe ab. Wir synthetisierten jetzt das erste 1,2-Azaborolin, die Titelverbindung (4).



Reaktion von 1,3-Dichlor-2-buten mit *tert*-Butylamin führt zu (1), $K_p = 61-63^\circ\text{C}/15-20$ Torr, welches mit Phenylbordichlorid in Petrolether über das Hydrochlorid (2) das Aminoboran (3) ergibt, $K_p = 103^\circ\text{C}/1$ Torr. In siedendem Dioxan läßt sich (3) mit Kalium in 22% Ausbeute zum 1,2-Azaborolin (4) enthalogenieren und cyclisieren. Ein Grund für die relativ geringe Ausbeute ist die Reaktion von (4) mit

Kalium zu einem Festprodukt, das noch untersucht wird. Ferner ist nicht bekannt, wie groß der *trans*-Anteil im 1,3-Dichlorbuten^[1] sowie in (1), (2) und (3) ist. (4), eine farblose Flüssigkeit vom $K_p = 52-53^\circ\text{C}/1$ Torr, löst sich in inerten organischen Solventien, ist gegenüber Feuchtigkeit jedoch etwas empfindlich.

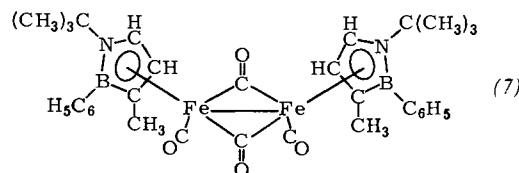
Das Massenspektrum von (4) zeigt neben dem Molekülion bei $m/e = 213$ Fragmente, die durch Ligandenabspaltung entstehen und gut charakterisierbar sind: $m/e = 198$ ($M - \text{CH}_3$), 156 ($M - \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 136 ($M - \text{C}_6\text{H}_5$). Im IR-Spektrum tritt die C=C-Valenzschwingung bei 1610 cm^{-1} auf und ist damit gegenüber derjenigen im offenkettigen Aminoboran (3) um 60 cm^{-1} langwellig verschoben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (4) (int. TMS in CDCl_3) zeigt fünf Signale im Intensitätsverhältnis 9:3:2:1:5 bei $\delta = 1.20$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.61 (m, CH_3), 3.84 (m, CH_2), 6.55 (m, CH) und 7.22 (br. s, C_6H_5). Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal liegt bei $\delta = 41$ (ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Der Übergang vom ungesättigten (4) zum gesättigten (5)^[2] ($\delta = 46$) ist von einer signifikanten Tieffeldverschiebung begleitet. Das Boratom in (4) wird durch die stärkere Delokalisierung der π -Elektronen besser abgeschirmt.



Versuche, ein Alkalimetallsalz des von (4) abgeleiteten Anions (6) darzustellen, scheiterten bisher. Dagegen gelingt die Verwendung von (6) als Ligand im Komplex (7). (7) bildet sich analog zum bekannten Cyclopentadienylkomplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ^[3] aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und (4). Die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen von (7) in Lösung entsprechen in Anzahl und Intensität weitgehend denen des gelösten Cyclopentadienylkomplexes: 2000 sh (2054 w)^[4], 1980 vs (2005 vs), 1938 s (1958 vs), 1758 vs (1786 s) cm^{-1} (in CH_2Cl_2 bzw. CHCl_3). $^1\text{H-NMR}$: fünf Signale im Intensitätsverhältnis 9:3:1:1:5 bei $\delta = 1.35$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.90 (s, CH_3), 4.90 (br. s, CH), 5.45 (d, CH), 7.35-7.70 (m, C_6H_5). $^{11}\text{B-NMR}$ (in $[\text{D}_8]\text{-THF}$): $\delta = 22 \pm 1$; wie zu erwarten, tritt beim Übergang von (4) zum komplexgebundenen (6) eine starke Hochfeldverschiebung ein.

Die Röntgen-Strukturanalyse von *cis*-(7) zeigt, daß (6) wie erwartet η^5 -gebunden ist^[5].

Im Rohprodukt scheint auch die *trans*-Verbindung enthalten zu sein.



Arbeitsvorschrift

(4): Zu 37.0 g (0.5 mol) *tert*-Butylamin in 50 ml H_2O werden unter Eiskühlung 12.5 g (0.1 mol) $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ getropft. Nach 1 h Reaktion in der Siedehitze werden unter Kühlung 16.8 g (0.3 mol) KOH in 100 ml H_2O zugetropft. Man trennt die organische Phase ab, schüttelt die wäßrige Phase dreimal mit Ether aus und trocknet die organischen Phasen über CaCl_2 . Bei $61-63^\circ\text{C}/15-20$ Torr destillieren 9.5 g (1) (59%). Die weiteren Arbeiten werden unter N_2 in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. 9.4 g (58.2 mmol) (1) werden in 50 ml Petrolether gelöst und

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. J. Schulze
Fachbereich Chemie der Universität Essen - GHS
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

bei -30°C in eine Lösung von 9.3 g (58.6 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ in 400 ml Petrolether getropft. Man rührt noch 1 h und saugt von 17.7 g (2) ab (95%). (2) wird in 500 ml Petrolether gegeben; bei -50°C werden 5.92 g (58.6 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Petrolether eingetropft. Nach 12 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird 1 h zum Sieden erhitzt, vom Rückstand abgesaugt und das Filtrat fraktionierend destilliert; bei $103^{\circ}\text{C}/1$ Torr erhält man 13.2 g (3) (85%). 36.5 g (128.6 mmol) (3) (in mehreren Ansätzen erhalten) werden in 1 l Dioxan gelöst und mit 8.0 g (204.4 mmol) Kalium-Stückchen versetzt. Man erhitzt 1 h zum Sieden unter Rückfluß, saugt die erkaltete Lösung ab und erhält durch fraktionierende Destillation 6.0 g (4) (22%)^[6].

(7): 0.8 g (3.75 mmol) (4) werden in 20 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gelöst und 10 h zum Sieden erhitzt. Sämtliche flüchtigen Anteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 10 ml Ether gewaschen. Man nimmt in Tetrahydrofuran auf, saugt ab, engt das Filtrat bis auf 5 ml ein und setzt langsam Petrolether zu. Dabei fällt (7) als rotbraune Kriställchen aus. Zur Vervollständigung der Fällung kühlt man auf 0°C , trennt den Niederschlag ab, kristallisiert aus CH_2Cl_2 um und trocknet im Vakuum; Ausbeute 0.72 g (56%), Zers. ab 150°C .

Eingegangen am 29. Januar,
ergänzt am 31. August 1979 [Z 368]

[1] $\text{ClHC}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ läßt sich in *cis*- und *trans*-Isomer zerlegen. Versuche, aus der *cis*-Verbindung das in 3-Stellung unsubstituierte 1,2-Azaborolin zu synthetisieren, scheiterten aus nicht geklärten Gründen bei der letzten Stufe.

[2] Farblose Flüssigkeit, $K_p = 52-54^{\circ}\text{C}/1$ Torr, dargestellt durch Umsetzung von $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}(t\text{-Bu})$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ zu $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(t\text{-Bu})\text{B}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_5$, Weiterreaktion mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ zu $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(t\text{-Bu})\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}_6\text{H}_5$ und anschließende Thermolyse bei $200-210^{\circ}\text{C}$ unter Buten-Abspaltung.

[3] B. F. Hallam, O. S. Mills, P. L. Pauson, Inorg. Nucl. Chem. 1, 313 (1955); S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *ibid.* 1, 165 (1955).

[4] F. A. Cotton, A. D. Liehr, G. Wilkinson, Inorg. Nucl. Chem. 1, 175 (1955).

[5] Triklone Raumgruppe Pi , Zellkonstanten: $a = 8.107(20)$, $b = 10.246(16)$, $c = 25.515(23)$ Å, $\alpha = 115.90(10)$, $\beta = 99.30(15)$, $\gamma = 113.18(14)^{\circ}$, $Z = 2$, $V = 1604(4)$ Å³.

[6] Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, B).

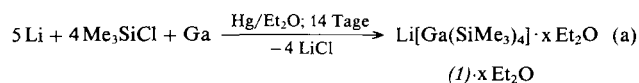
Synthese und Eigenschaften der ersten Organosilyl-Gallium-Verbindungen^[**]

Von Lutz Rösch und Heinrich Neumann^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Tris(trimethylsilyl)verbindungen sind von allen Metallen der III. Hauptgruppe bekannt, mit Ausnahme des Galliums, von dem bisher noch keine einzige Organosilylverbindung existierte. Es gelang uns nun, Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)gallat und Tris(trimethylsilyl)gallium zu synthetisieren.

Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)gallat (1), koordiniert mit Diethylether, entsteht formal gemäß Gl. (a) bei Raumtemperatur.



[*] Priv.-Doz. Dr. L. Rösch, Dr. H. Neumann

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

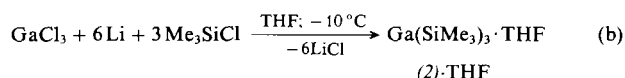
Erhitzen führt nicht wie bei der Darstellung der analogen Aluminiumverbindung^[1] zur Verkürzung der Reaktionszeit, sondern zu Zersetzungsreaktionen.

(1)·x Et₂O löst sich in Diethylether und bleibt beim Entfernen dieses Solvens als farbloses, an Luft pyrophores Pulver, verunreinigt mit geringen Mengen LiCl, zurück. Bei der Sublimation im Hochvakuum zersetzt sich (1)·x Et₂O teilweise in eine farblose, pentanunlösliche und in eine gelbe, pentanlösliche Verbindung. Die farblose Fraktion besteht nach Elementaranalyse und spektroskopischen Untersuchungen aus (1)·3 Et₂O und entspricht in ihren Eigenschaften weitgehend der analogen Aluminiumverbindung^[1].

Aus der Pentanlösung fallen beim Abkühlen gelbe, an Luft selbstentzündliche Nadeln aus. Als einziges Metall enthalten sie Gallium, mit verdünnter Salzsäure bilden sie Trimethylsilan. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man ein einziges Signal in der Nähe des TMS-Standards. Diese Befunde weisen darauf hin, daß aus (1)·x Et₂O bei der Sublimation solvatfreies Tris(trimethylsilyl)gallium (2) abgespalten wurde. Elementaranalyse und Massenspektrum, welches das Molekölion mit der berechneten Isotopenverteilung sowie die zu erwartenden Fragmente zeigt, bestätigen die Zusammensetzung. Im Raman-Spektrum findet man im Erwartungsbereich für die Ga—Si-Valenzschwingung zwei Banden bei 312 cm^{-1} ($\nu_s\text{GaSi}_3$) und 349 cm^{-1} ($\nu_{as}\text{GaSi}_3$); von diesen tritt nur die bei größerer Wellenzahl auch im IR-Spektrum auf. Dies beweist die planare Struktur der GaSi_3 -Gruppierung, die für ein monomeres Molekül zu erwarten ist. In dieser Hinsicht ähnelt (2) mehr dem höheren Homologen Tris(trimethylsilyl)indium, welches ein vergleichbares Schwingungsspektrum zeigt^[2], und weniger dem solvatfreien Tris(trimethylsilyl)aluminium, dessen Spektren auf Assoziatbildung schließen lassen^[3].

Bei der thermischen Zersetzung (50°C) entsteht neben Gallium als Hauptprodukt Hexamethyldisilan; Hinweise für die Abspaltung von Dimethylsilandiyl wie bei Trimethylsilylaluminiumverbindungen^[4] wurden nicht gefunden.

Versuche, (2) aus Gallium und Bis(trimethylsilyl)quecksilber darzustellen, waren erfolglos, hingegen gelingt die Synthese in guten Ausbeuten nach Gl. (b).



Das Addukt mit Tetrahydrofuran (THF) verliert bei der Sublimation im Hochvakuum das Lösungsmittel. Die analoge Umsetzung in Diethylether führt nicht zu (2).

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Argon auszuführen.

(1)·3 Et₂O und (2): 3.5 g kleingeschnittener Lithiumdraht, 7 g Gallium und 1.5 ml Quecksilber werden in 25 ml Diethylether unter Erhitzen 1 h gerührt. Nach Zusatz von 175 ml Diethylether und 50 ml Chlortrimethylsilan wird 14 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dann filtriert man über eine Glasfritte und entfernt im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur die leicht flüchtigen Bestandteile. Man erhält ein farbloses Pulver, das neben (1)·2-3 Et₂O noch geringe Anteile LiCl enthält (Rohausbeute 17 g). Zur Reinigung wird bei $40^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ Torr sublimiert. Am Kühlfinger schlägt sich eine gelbliche Substanz nieder, die mit Pentan gewaschen wird, bis die Waschlösung farblos bleibt. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und ist (1)·3 Et₂O; Ausbeute ca. 3 g, $F_p = 50^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Die gelbe Waschlösung wird ein-