

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).

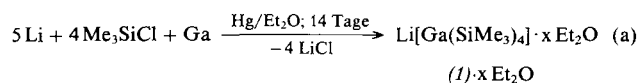
Synthese und Eigenschaften der ersten Organosilyl-Gallium-Verbindungen^[**]

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.

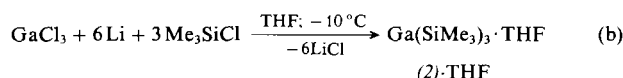
Erhitzen führt nicht wie bei der Darstellung der analogen Aluminiumverbindung^[1] zur Verkürzung der Reaktionszeit, sondern zu Zersetzungsreaktionen.

(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 GaSi₃-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, $\text{Fp} = 50^{\circ}\text{C}$ (Zers.). Die gelbe Waschlösung wird ein-

geengt und auf -78°C gekühlt. Es fallen lange gelbe Nadeln von (2) aus; Ausbeute 7 g, $\text{Fp} = 52^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

Direktsynthese von (2): Zu 5 g sublimiertem GaCl_3 , bei -20°C in 150 ml vorgekühltem THF gelöst, werden 1.2 g Lithiumdraht in kleinen Stücken gegeben. Nach Eintropfen von 22 ml Chlortrimethylsilan unter Kühlen wird 2 h bei -20°C und ca. 8 h (bis zum Verschwinden des Lithiums) bei -10°C gerührt. Die Lösung wird dekantiert, und die leicht flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum abgezogen. Durch Sublimation bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ Torr erhält man 4.3 g (2) (Ausbeute 65%). Eventuell mitsublimiertes Gallat kann durch Umkristallisation aus Pentan entfernt werden.

Eingegangen am 25. Juli 1979 [Z 369]

[1] L. Rösch, G. Altnau, Chem. Ber., im Druck.

[2] H. Bürger, U. Goetze, Angew. Chem. 81, 122 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 140 (1969).

[3] L. Rösch, G. Altnau, unveröffentlicht.

[4] L. Rösch, Angew. Chem. 89, 497 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 480 (1977).

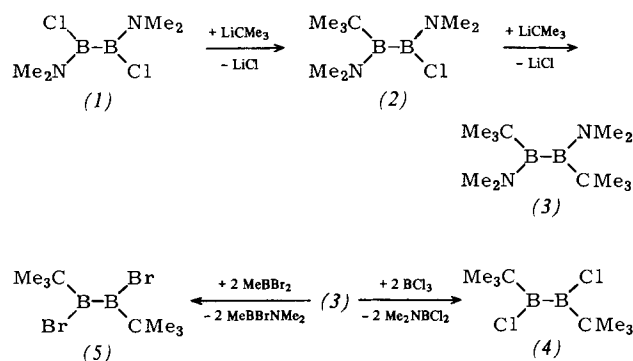
Stabilisierung von Diboran(4)-Derivaten durch *tert*-Butylgruppen: Das erste Tetraalkyldiboran(4)

Von Werner Biffar, Heinrich Nöth und Hans Pommerening^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Zunehmende elektronische Abschirmung des Bors in Diboran(4)-Derivaten erschwert deren charakteristische Zersetzung in BX_3 und Polybor-Verbindungen und erhöht damit die thermische Stabilität. Als Beleg diene die Reihe $\text{B}_2\text{Cl}_4 < \text{B}_2\text{F}_4 < \text{B}_2(\text{OR})_4 \ll \text{B}_2(\text{NR}_2)_4$. In Einklang damit ist auch der Befund, daß die Methylidiborane(4) B_2Me_4 um so instabiler werden, je größer die Zahl der Methylgruppen und je schwächer die π -Rückbindung ist: B_2Me_4 ist unbekannt^[1], $\text{B}_2\text{Me}_2\text{Cl}_2$ ^[2] zersetzt sich ab -20°C , $\text{B}_2\text{Me}_2(\text{NMe}_2)_2$ ^[3] ab 150°C , und $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ ^[4] übersteht mehrstündiges Erhitzen auf 200°C . R_2N -Gruppen erhöhen über $\text{BN}(\text{pp})\pi$ -Bindungen aber nicht nur die Elektronendichte am Bor, sondern erschweren durch sterische Effekte den nucleophilen Angriff an diesem Zentrum. Dies legte nahe, Diboran(4)-Derivate durch die sehr sperrige *tert*-Butylgruppe kinetisch gegen Disproportionierung zu stabilisieren.

tert-Butyllithium reagiert mit Dichlor-bis(dimethylamino)diboran(4) (1) über *tert*-Butyl-chlor-bis(dimethylamino)diboran(4) (2) zu Di-*tert*-butyl-bis(dimethylamino)diboran(4) (3). Mit PCl_3 oder BCl_3 entsteht aus (3) das Dichlorid (4). Zur Synthese des Dibromids (5) eignet sich insbesondere

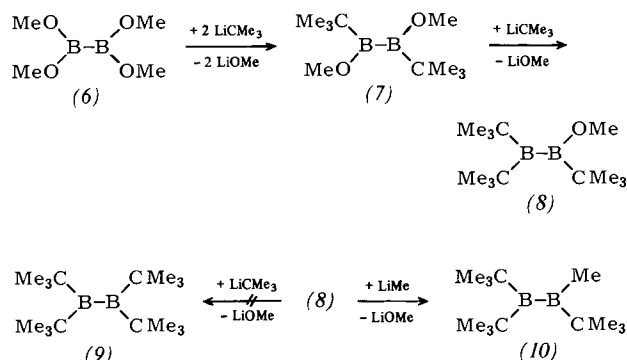


[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. W. Biffar, H. Pommerening
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

MeBrBr_2 . Im Gegensatz dazu blieben Versuche erfolglos, (3) mit BF_3 in Di-*tert*-butyldifluordiboran(4) umzuwandeln. Isoliert wurden dabei nur $(\text{Me}_2\text{NBF}_2)_2$, Me_3CBF_2 und $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{BF}$.

Die weitere Alkylierung von (4) oder (5) mit LiCMe_3 verläuft unübersichtlich: Der nucleophile Angriff von CMe_3^- führt neben der Alkylierung zur B—B-Spaltung sowie zur Isomerisierung der *tert*-Butylgruppen. Um letztere zu vermeiden, versuchten wir, höher alkylierte Diboran(4)-Derivate ausgehend vom weniger aciden $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ (6)^[5] darzustellen.

(6) reagiert mit LiCMe_3 über Di-*tert*-butyldimethoxydiboran(4) (7) zu Tri-*tert*-butylmethoxydiboran(4) (8). Die Umwandlung von (8) mit LiCMe_3 zu Tetra-*tert*-butyldiboran(4) (9) gelingt nicht^[6]. Unter forcierten Bedingungen (1 Tag, 80°C) entsteht durch B—B-Spaltung u. a. $\text{B}(\text{CMe}_3)_3$ ^[7].



Das sterisch weniger anspruchsvolle LiCH_3 methyliert jedoch Verbindung (8) zu Tri-*tert*-butylmethylidiboran(4) (10), dem ersten Tetraalkyldiboran(4). Ebenso reagiert LiSiMe_3 mit (8) zu $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{B}-\text{BCMe}_3(\text{SiMe}_3)$ (11), dem ersten nicht resonanzstabilisierten Silylboran.

Die *tert*-Butyldiborane (4) übertreffen die vergleichbaren Methyl- und Ethyldiborane(4) deutlich an thermischer Stabilität. Dies legt nahe, daß sich die Diborane(4) über intermolekulare Prozesse zersetzen, die sterisch durch die sperrigen *tert*-Butylgruppen erschwert werden. Dementsprechend zersetzt sich das Dichlorid (4) leichter als das Dibromid (5)^[8], während die Tetraalkylverbindungen (10) thermisch bis mindestens 50°C , das sauerstoffstabile Silylderivat (11) bis mindestens 80°C stabil sind.

Tabelle 1 enthält einige charakteristische Daten der *tert*-Butyldiborane(4). $\delta(^{11}\text{B}) = 126.9$ für das B-Atom in der BBCSi -Gruppe von (11) ist die bisher größte Tieffeldverschiebung für dreibindiges Bor; für BBC_2 beträgt sie nur 102.0.

Tabelle 1. Siedepunkte und NMR-Daten (in CH_2Cl_2) [a] von *tert*-Butyldiboranen(4).

Verb.	Kp [$^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$]	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	$\delta(^1\text{H})$ C(CH ₃) ₃	CH ₃	$\delta(^{11}\text{B})$
(2)	38/10 ⁻²	2.87	—	0.97	—	49.0
		2.82	—	—	—	42.0
(3)	56/10 ⁻²	2.76	—	0.95	—	54.8
		2.83	—	—	—	—
(4)	34/4	—	—	1.07	—	84.3
(5)	36/0.5	—	—	1.14	—	88.0
(7)	41/2	—	3.81	0.88	—	63.7
(8)	46/10 ⁻²	—	3.68	1.09(2)	—	64.7(1)
		—	—	0.90(1)	—	105.5(1)
(10)	41/10 ⁻²	—	—	1.04(1)	0.86	103.0
		—	—	1.02(2)	(0.33)	—
(11)	65/10 ⁻³ [b]	—	—	1.06(2)	—	102.0(1)
		—	—	1.22(1)	0.21(1) [c]	126.9(1)

[a] Standards: TMS intern, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern. (1) oder (2) bei $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ bedeutet 9 bzw. 18 H. [b] Sublimationspunkt. [c] $\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$ -Gruppe.