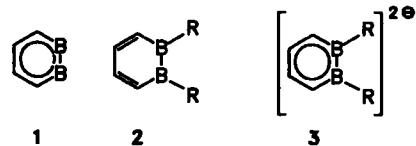


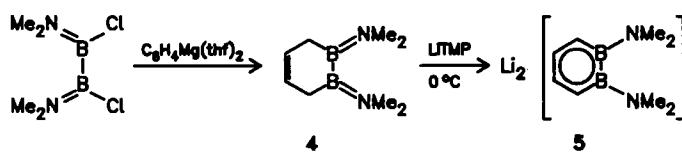
## Ein 1,2-Diborabenzol: Lithiumsalz und Übergangsmetallkomplexe\*\*

Von Gerhard E. Herberich\*, Bernd Heßner und Martin Hostalek

1,2-Diborabenzol **1** sowie Derivate davon sind unbekannt. Als wichtigste Realisierungen von **1** sind denkbar die 1,2-Dibora-3,5-cyclohexadiene **2**, die 1,2-Diborabenzol-Ionen **3** und Übergangsmetall-Komplexe, in denen **2** und **3** als Liganden stabilisiert sind. Wir berichten hier über den ersten Zugang zu 1,2-Diborabenzol-Derivaten.



Das Diboran(4)  $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{BB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ <sup>[1]</sup> reagiert mit  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mg}(\text{thf})_2$ <sup>[2]</sup> (THF = Tetrahydrofuran) glatt zum flüssigen 1,2-Dibora-4-cyclohexen-Derivat **4**<sup>[3,4]</sup>. Metallierung von **4** mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) ergibt das schwerlösliche Lithium-1,2-diborabenzol-Derivat **5**<sup>[4,5]</sup>, das sich mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) in das in THF lösliche, gut kristallisierende Salz **6**<sup>[4,5]</sup> überführen lässt.



[Li(tmeda)]<sub>2</sub>[1,2-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>(BNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **6**

Das Salz **6** hat eine Tripeldeckerstruktur mit kristallographischer *C*<sub>2</sub>-Symmetrie (Abb. 1)<sup>[6]</sup>. Die Struktur kann

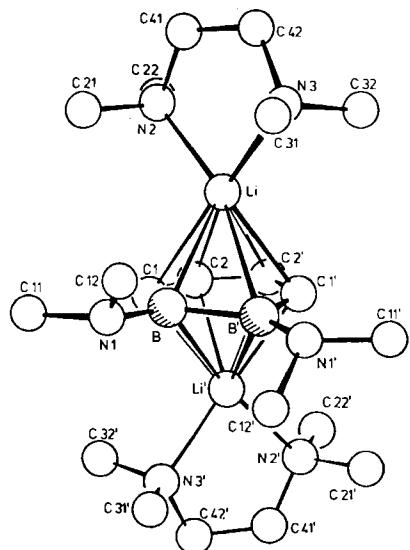


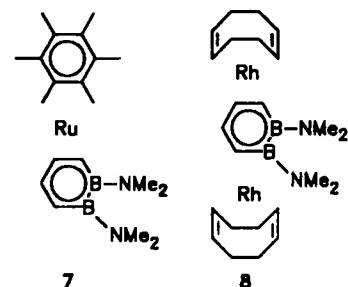
Abb. 1. Struktur von **6**. Ausgewählte Abstände [pm]: Li-C<sub>2</sub> 228.8(9), Li-C<sub>2'</sub> 226.3(8), Li-C<sub>1</sub> 235.1(8), Li-C<sub>1'</sub> 236.8(7), Li-B 247.1(8), Li-B' 255.3(8), Li-N<sub>2</sub> 216.4(7), Li-N<sub>3</sub> 216.2(8); im Anion: B-B' 170.6(8), B-C<sub>1</sub> 150.5(6), C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 141.3(6), C<sub>2</sub>-C<sub>2'</sub> 141.7(8), B-N<sub>1</sub> 149.5(5).

[\*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. B. Heßner, Dipl.-Chem. M. Hostalek  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[\*\*] Derivate des 1,2-Diborabenzols, I. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

als die eines Kontaktionentripels interpretiert werden. Der 1,2-Diborabenzolring ist näherungsweise eben (Twistkonformation; maximale vertikale Auslenkung 4.2 pm). Das Abstandsmuster im C<sub>4</sub>B<sub>2</sub>-Ring ist das eines delokalisierten 6π-Elektronen-Systems. Die Li(tmeda)-Gruppen sind erwartungsgemäß von den B-Atomen weg in Richtung auf die Atome C<sub>2</sub> und C<sub>2'</sub> verschoben; die Azentrität der Bindung (slip distortion) beträgt 14.9 pm<sup>[7]</sup>.

Die Reaktion von **5** mit Übergangsmetallhalogeniden führt zu Sandwich- und Tripeldeckerkomplexen. Mit  $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  erhält man den gelben 18e-Komplex **7**<sup>[4,8]</sup>, während mit  $[(1,5\text{-cod})\text{RhCl}]_2$  der dunkelrote 30e-Tripeldeckerkomplex **8**<sup>[4,9]</sup> gebildet wird.



Die Konstitution der neuen Verbindungen **4–8** folgt aus ihren NMR-Daten. Bei **4** ist die Rotation der Me<sub>2</sub>N-Gruppe um die B–N-Bindung erwartungsgemäß langsam, bei **6–8** schnell. Die π-Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoffatom und dem p<sub>z</sub>-Orbital am Boratom ist also in **6–8** vermindert. Die gleiche Wechselwirkung schwächt auch die Bor-Metall-Wechselwirkung in **7** und **8**. Die <sup>11</sup>B-NMR-Resonanzen von **7** und **8** liegen deshalb am Tieffeldrand des Erwartungsbereiches für facial gebundene Borheterocyclen<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 27. Februar,  
ergänzte Fassung am 25. April 1986 [Z 1684]

- [1] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1** (1964) 401.
- [2] K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 201.
- [3] *Arbeitsvorschrift:* **4:** Zu 38.7 g (174 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mg}(\text{thf})_2$  [2] in 300 mL Et<sub>2</sub>O werden bei  $-80^\circ\text{C}$  unter Rühren 21.1 g (117 mmol)  $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{BB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$  [1] zugetropft. Man erwärmt langsam auf Raumtemperatur und röhrt noch 2 h. Filtrieren, Nachwaschen mit  $3 \times 80$  mL Et<sub>2</sub>O und destillative Aufarbeitung im Vakuum (zuletzt bei  $10^{-6}$  bar) liefert 13.2 g (81 mmol; 69%) **4**; farblose, luft- und wasserempfindliche Flüssigkeit,  $K_p = 27^\circ\text{C}/10^{-6}$  bar. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.63$  (t,  $J = 2$  Hz; 4-H/5-H), 2.88 (s, 2 Me), 2.76 (s, 2 Me), 1.61 (d,  $J = 2$  Hz; 2CH<sub>2</sub>). <sup>11</sup>B-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 51$ . <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 129.8$  (dm,  $J = 153.2$  Hz; C-4/C-5), 45.4 (qq,  $J = 133.7$ ,  $^1J = 4.5$  Hz; 2CH<sub>3</sub>), 38.5 (qq,  $^1J = 134.2$ ,  $^3J = 4.5$  Hz; 2CH<sub>3</sub>), 23.9 (t, br,  $^1J = 114$  Hz; 2CH<sub>2</sub>). MS (70 eV):  $m/z$  164 ( $M^+$ , 100%).
- [4] Passende C,H-Analyse liegt vor.
- [5] *Arbeitsvorschrift:* **5:** Zusammengaben der Reaktanten in THF bei  $0^\circ\text{C}$ , 3 h Röhren bei  $20^\circ\text{C}$ , Abfiltrieren, Waschen mit Pentan, Trocknen im Hochvakuum liefert **5** als weißes, pyrophores, extrem wasserempfindliches Pulver; Ausb. 92%. – **6:** Zu 1.35 g (9.2 mmol) LiTMP in 15 mL THF fügt man bei  $-80^\circ\text{C}$  1.07 g (9.2 mmol) TMEDA und 0.75 g (4.6 mmol) **4**, erwärmt langsam, hält 3 h bei Raumtemp. und fügt dann 25 mL Pentan zu. Kühlen auf  $-70^\circ\text{C}$  liefert 0.95 g (2.33 mmol; 51%) **6** in großen, leicht gelblichen Kristallen; Zers. ab  $96^\circ\text{C}$ ; luft- und feuchtigkeitsempfindlich, in THF gut löslich. – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz,  $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 6.05$  (m, 4-H/5-H), 5.34 (m, 3-H/6-H), 2.69 (s, 4 Me), 2.18 (s, 4CH<sub>2</sub>), 2.09 (s, 8 Me). <sup>11</sup>B-NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ):  $\delta = 37$  (br). <sup>13</sup>C-NMR ( $[\text{D}_6]\text{THF}$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 108.5$  (dd,  $^1J = 146.5$ ,  $^3J = 8.3$  Hz; C-4/C-5), 104.6 (d,  $^1J = 127.5$  Hz; C-3/C-6), 56.5 (t,  $^1J = 132.2$  Hz; 4CH<sub>2</sub>), 46.1 (q,  $^1J = 131.3$  Hz; 4CH<sub>3</sub>), 43.5 (q,  $^1J = 129.8$  Hz; 8CH<sub>3</sub>).
- [6] CAD4,  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung, Meßtemperatur:  $-65^\circ\text{C}$ . **6:**  $P4_32_12$  (Nr. 96),  $a = 954.3(4)$ ,  $c = 3016.5(8)$  pm;  $V = 2.747(3)$  nm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 0.987$  g cm<sup>-3</sup>; 1657 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ; Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome an berechneten Lagen eingesetzt; 136 Parameter,  $R = 0.087$ ,  $R_w = 0.085$  mit  $w = 1$ ; die C-Atome der TMEDA-Liganden zeigen erhöhte Temperaturfaktoren. Weitere Einzelheiten zur

Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 51866, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

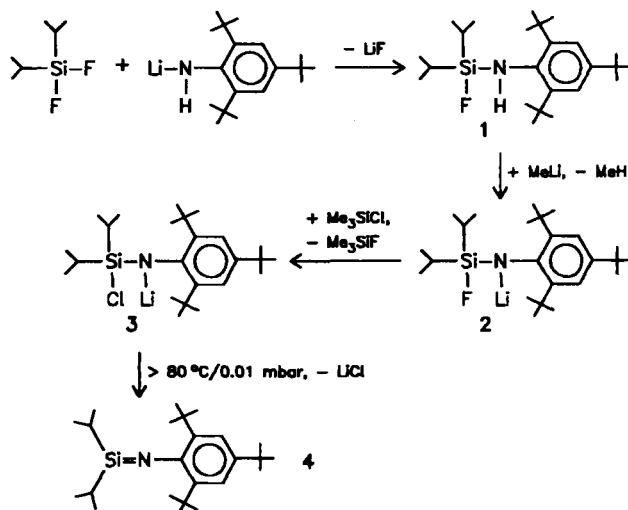
- [7] Die Azenzitität ist der Abstand der Projektion des Lithiumatoms auf die Ringebene vom geometrischen Schwerpunkt des  $C_4B_2$ -Rings.  
 [8] **Arbeitsvorschrift:** 7: Umsetzung in THF, Kristallisation aus Hexan bei  $-30^\circ C$ , Ausb. 20%; gelbe Nadeln,  $F_p = 162-164^\circ C$ , luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. -  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 30°C):  $\delta = 4.56$  (m, 4-H/5-H), 2.95 (m, 3-H/6-H), 2.78 (s, 4Me), 2.12 (s,  $C_6Me_6$ ).  $^{11}B$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 30.4$ .  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 30°C):  $\delta = 92.8$  (s,  $C_6Me_6$ ), 88.0 (d,  $J = 159.2$  Hz; C-4/C-5), 73.4 (d, br,  $J = 125$  Hz; C-3/C-6), 42.6 (q,  $J = 130.0$  Hz;  $4CH_3$ ), 17.4 (q,  $J = 127.4$  Hz;  $C_6(CH_3)_6$ ). MS (70 eV):  $m/z$  426 ( $M^+$ , 41%), 371 ( $M^+ - BNMe_2$ , 100%).  
 [9] **Arbeitsvorschrift:** 8: Umsetzung in THF, Kristallisation aus Hexan bei  $-80^\circ C$  (zweimal), Ausb. 58%; dunkelrote Kristalle,  $F_p = 104-106^\circ C$ , luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. -  $^1H$ -NMR (80 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 30°C):  $\delta = 4.99$  (m, 4-H/5-H), 4.16 (m, 8CH<sub>2</sub>), 3.70 (m, 3-H/6-H), 2.88 (s, 4Me), 2.33-1.60 (m, 8CH<sub>2</sub>).  $^{11}B$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 19$ .  $^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ , 30°C):  $\delta = 78.6$  (d, br,  $J = 144$  Hz; C-3/C-6), 74.9 (d,  $J = 170.6$  Hz; C-4/C-5), 71.7 (dd,  $J = 158.2$ ,  $J = 6.9$  Hz; 8CH<sub>2</sub>), 42.6 (q,  $J = 135.9$  Hz;  $4CH_3$ ), 32.0 (t,  $J = 126.9$  Hz; 8CH<sub>2</sub>). MS (70 eV):  $m/z$  584 ( $M^+$ , 100%).  
 [10] H. Nöth, B. Wrackmeyer in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.): *NMR Basic Principles and Progress, Vol. 14*, Springer, Berlin 1978.

## Diisopropyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)silan – ein sehr stabiles, freies Silaimin\*\*

Von Michael Hesse und Uwe Klingebiel\*

Bereits vor einigen Jahren wurde gezeigt, daß Lithiumsalze der Aminofluorsilane bei genügender sterischer Abschirmung stabile Verbindungen ohne Tendenz zur LiF-Abspaltung sind<sup>[1]</sup>. Zur Darstellung eines Silaimins mußte daher ein geeigneteres Salz, z. B. eines, aus dem sich LiCl abspalten läßt, gefunden werden. Die thermische LiCl-Eliminierung wurde kürzlich erfolgreich zur Herstellung eines Tetrahydrofuran(THF)-haltigen Silaketimins genutzt<sup>[2]</sup>. Auch konnten Silaimine bereits bei tiefen Temperaturen in Lösung nachgewiesen werden<sup>[3]</sup>.

Wir stellen nun eine vierstufige Synthese eines stabilen, freien Silaimins vor. In nahezu quantitativer Ausbeute entsteht aus dem Aminofluorsilan 1<sup>[4]</sup> und Methylolithium das



[\*] Prof. Dr. U. Klingebiel, Dr. M. Hesse  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Silaimine. 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – Anmerkung der Redaktion: Vor wenigen Wochen wurde über ein anderes freies Silaimin ( $tBu_2Si = N - Si(tBu)_2$ ) berichtet: N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 591.

Lithiumsalz 2<sup>[5]</sup>, das mit  $Me_3SiCl$  in das lithiierte Aminochlorsilan 3<sup>[6]</sup> überführt wird. 3 kristallisiert darstellungsbedingt als THF-Addukt<sup>[7]</sup>; sein  $^{29}Si$ -NMR-Signal ist wie für derartige Li-Salze üblich gegenüber dem von  $(CH_3)_4Si$  hochfeldverschoben. Die Lithiumsalze 2 und 3 reagieren mit Carbonylverbindungen und Dienen wie ungesättigte Verbindungen<sup>[8]</sup>; im Felddesorptions(FD)-Massenspektrum von 3 tritt ein Peak für das Molekülion von 4 auf.

Wird das THF-Addukt von 3 im Vakuum bei  $0.01$  mbar erwärmt, spaltet es THF ab, und das Silaimin 4<sup>[9]</sup> sublimiert ab ca.  $80^\circ C$  Badtemperatur. 4 ist ein orangefarbener, kristalliner Festkörper, der ohne Zersetzung zu einer tiefroten Flüssigkeit schmilzt. Diese Stabilität ist auf die gute sterische Abschirmung der Si=N-Bindung zurückzuführen. Weder in Lösung noch als Feststoff zeigt 4 die sonst häufig zu beobachtende Tendenz zur Dimerisierung<sup>[10]</sup>. 4 ist jedoch sehr hydrolyse- und sauerstoffempfindlich. Das stark tieffeldverschobene  $^{29}Si$ -NMR-Signal von 4 bei  $\delta = 60.3$  ist für ungesättigte Siliciumverbindungen signifikant. Damit läßt sich 4 im Gegensatz zu dem vor kurzem beschriebenen THF-haltigen Silaketimin<sup>[2]</sup> problemlos in die Reihe bekannter Silaethene<sup>[11]</sup> und Disilene<sup>[12]</sup> einreihen. 4 ist analysenrein und seine Summenformel stimmt mit der Masse von  $M^+$  (hochauflösendes Massenspektrum) überein. Die große Kopplungskonstante  $^3J_{CC} = 58$  Hz der Isopropylsubstituenten am Siliciumatom ist ein weiterer Hinweis auf ein  $sp^2$ -hybridisiertes Atom in Nachbarstellung.

### Arbeitsvorschrift

5.35 g (0.02 mol)  $LiNHC_6H_3(CMe_3)_2$  in 50 mL THF/n-Hexan werden rasch zu 3.05 g (0.02 mol)  $(Me_2CH)_2SiF_2$  getropft. Nach ca. 2 h wird 1 destillativ gereinigt. 3.95 g (0.01 mol) 1 werden mit MeLi in Diethylether lithiiert. 2 wird NMR-spektroskopisch charakterisiert und ohne Isolierung mit 50 mL THF versetzt. Nach Zugabe von 1.09 g (0.01 mol)  $Me_3SiCl$  tritt im  $^9F$ -NMR-Spektrum sofort das Signal von  $Me_3SiF$  ( $\delta = 4.7$ ) auf. Nach 1 h wird 3 als kristallines THF-Addukt isoliert und charakterisiert. Erhitzen desselben bei  $0.01$  mbar auf ca.  $80^\circ C$  führt zur Abspaltung von THF und LiCl, und 4 sublimiert ab. 4 wird durch Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt. Die NMR-Spektren von 1-4 wurden an einem 250-MHz-Gerät aufgenommen.

Eingegangen am 3. März,  
 veränderte Fassung am 8. April 1986 [Z 1687]

- [1] U. Klingebiel, A. Meller, *Angew. Chem.* 88 (1976) 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 313.  
 [2] N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1053.  
 [3] G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* 85 (1985) 419.  
 [4] 1: Ausbeute 7.1 g (90%);  $K_p = 106^\circ C / 0.01$  mbar; MS (70 eV):  $m/z$  393 ( $M^+$ ); IR (Film):  $\bar{\nu} = 3410$   $cm^{-1}$  (NH);  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , internes TMS):  $\delta = 12.76$  ( $SiCH_2$ ,  $^3J_{CF} = 20.13$  Hz), 17.63 ( $CH(CH_3)_2$ ,  $^3J_{CF} = 35.85$  Hz), 31.71 ( $p-C(CH_3)_3$ ), 32.94 ( $o-C(CH_3)_3$ ),  $^6J_{CF} = 1.26$  Hz), 34.64 ( $p-C(CH_3)_3$ ), 37.08 ( $o-C(CH_3)_3$ ), 123.00 ( $m-C$ ), 137.78 (NC,  $^3J_{CF} = 1.9$  Hz), 145.49, 147.3 ( $o-p-C$ );  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ , internes  $C_6F_6$ ):  $\delta = 17.1$ ;  $^{29}Si$ -NMR ( $C_6D_6$ , internes TMS):  $\delta = -4.7$  ( $^1J_{SiF} = 307.3$  Hz).  
 [5] 2:  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $Et_2O$ , internes  $C_6F_6$ ):  $\delta = 31.2$ ;  $^{29}Si$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $Et_2O$ , internes TMS):  $\delta = -26.9$  ( $^1J_{SiF} = 296.5$  Hz); MS (FD-Messung):  $m/z$  409 [ $M - Li + H$ ]<sup>+</sup>, 373 ( $M^+$  von 4).  
 [6] 3 · THF: Ausbeute bezogen auf 1 > 90%;  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , internes TMS):  $\delta = 19.55$ , 20.14 ( $CH(CH_3)_2$ ), 25.60, 68.02 (THF), 32.18 ( $C(CH_3)_3$ ), 34.42 ( $p-C(CH_3)_3$ ), 37.11 ( $o-C(CH_3)_3$ ), 122.5 ( $m-C$ ), 136.6, 142.3, 154.0 ( $i-p-C$ );  $^7Li$ -NMR ( $C_6D_6$ , externes 1 M LiCl):  $\delta = -0.5$ ;  $^{29}Si$ -NMR ( $C_6D_6$ , internes TMS):  $\delta = -12.25$ .  
 [7] Nach einer vorläufigen Röntgen-Strukturanalyse von R. Böse und D. Bläser, Essen, ist 3 monomer und hat den kürzesten bisher bekannten Si-N-Abstand (164.9 pm).  
 [8] U. Klingebiel, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2735; *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 950; J. Neemann, U. Klingebiel, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1978.  
 [9] 4: Ausbeute (bezogen auf 0.01 mol eingesetztes 3) 3.6 g (98%);  $F_p = 97-99^\circ C$ ; Sublimation: >  $80^\circ C / 0.01$  mbar; MS (70 eV):  $m/z$  373 (90%,  $M^+$ ), 358 (100,  $[M - CH_3]^+$ ), 330 (92,  $[M - CH(CH_3)]^+$ ); Molekulargewicht für  $M^+$  ber. 373.31648, gef. 373.31648;  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.01$  ( $CH(CH_3)_2$ , d), 1.2 ( $CH(CH_3)_2$ , m), 1.42 ( $p-C(CH_3)_3$ ), 1.64 ( $o-C(CH_3)_3$ ), 7.44 ( $m-H$ );  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 17.78$  ( $CH(CH_3)_2$ ), 18.67 ( $SiCH$ ),  $^1J_{SiC} = 55$  Hz,  $^3J_{CC} = 58$  Hz, 31.66 ( $o-C(CH_3)_3$ ), 32.29 ( $p-C(CH_3)_3$ ), 34.60