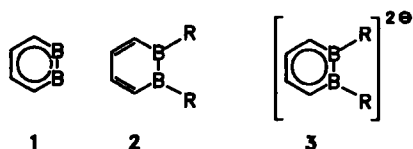


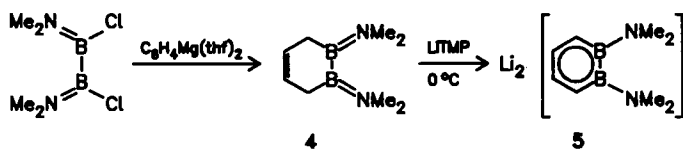
Ein 1,2-Diboratabenzol: Lithiumsalz und Übergangsmetallkomplexe**

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-Diboratabenzol-Ionen **3** und Übergangsmetall-Komplexe, in denen **2** und **3** als Liganden stabilisiert sind. Wir berichten hier über den ersten Zugang zu 1,2-Diboratabenzol-Derivaten.



Das Diboran(4) $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{BB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}^{[1]}$ reagiert mit $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg}(\text{thf})_2^{[2]}$ (THF = Tetrahydrofuran) glatt zum flüssigen 1,2-Dibora-4-cyclohexen-Derivat **4**^[3,4]. Metallierung von **4** mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) ergibt das schwerlösliche Lithium-1,2-diboratabenzol-Derivat **5**^[4,5], das sich mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) in das in THF lösliche, gut kristallisierende Salz **6**^[4,5] überführen läßt.



Das Salz **6** hat eine Tripeldeckerstruktur mit kristallographischer C_2 -Symmetrie (Abb. 1)^[6]. Die Struktur kann

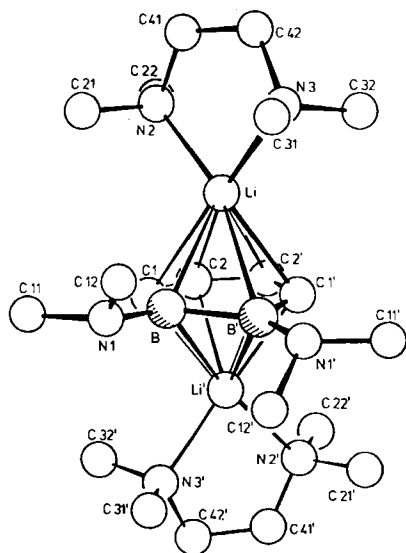


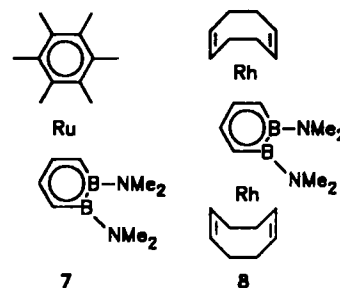
Abb. 1. Struktur von **6**. Ausgewählte Abstände [pm]: Li-C2 228.8(9), Li-C2' 226.3(8), Li-C1 235.1(8), Li-C1' 236.8(7), Li-B 247.1(8), Li-B' 255.3(8), Li-N2 216.4(7), Li-N3 216.2(8); im Anion: B-B' 170.6(8), B-C1 150.5(6), C1-C2 141.3(6), C2-C2' 141.7(8), B-N1 149.5(5).

[*] 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-Diboratabenzolring ist näherungsweise eben (Twistkonformation; maximale vertikale Auslenkung 4.2 pm). Das Abstandsmuster im C_4B_2 -Ring ist das eines delokalisierten 6π -Elektronen-Systems. Die $\text{Li}(\text{tmEDA})$ -Gruppen sind erwartungsgemäß von den B-Atomen weg in Richtung auf die Atome C2 und C2' verschoben; die Azentrität der Bindung (slip distortion) beträgt 14.9 pm^[7].

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**^[4,8], während mit $[(1,5\text{-cod})\text{RhCl}]_2$ der dunkelrote 30e-Tripeldeckerkomplex **8**^[4,9] gebildet wird.



Die Konstitution der neuen Verbindungen **4-8** folgt aus ihren NMR-Daten. Bei **4** ist die Rotation der Me_2N -Gruppe um die B-N-Bindung erwartungsgemäß langsam, bei **6-8** schnell. Die π -Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoffatom und dem p_z -Orbital am Boratom ist also in **6-8** vermindert. Die gleiche Wechselwirkung schwächt auch die Bor-Metall-Wechselwirkung in **7** und **8**. Die ^{11}B -NMR-Resonanzen von **7** und **8** liegen deshalb am Tieffeldrand des Erwartungsbereiches für facial gebundene Borheterocyklen^[10].

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) $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg}(\text{thf})_2$ [2] in 300 mL Et_2O werden bei -80°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 rührt noch 2 h. Filtrieren, Nachwaschen mit 3×80 mL Et_2O 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. ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3 , 30°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; 2 CH_2). ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = 51$. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -70°C): $\delta = 129.8$ (dm, $^1J = 153.2$ Hz; C-4/C-5), 45.4 (qq, $^1J = 133.7$, $^2J = 4.5$ Hz; 2 CH_3), 38.5 (qq, $^1J = 134.2$, $^2J = 4.5$ Hz; 2 CH_3), 23.9 (t, br, $^1J = 114$ Hz; 2 CH_2). MS (70 eV): m/z 164 (M^+ , 100%).
- [4] Passende C,H-Analyse liegt vor.
- [5] **Arbeitsvorschrift: 5:** Zusammengeben der Reaktanten in THF bei 0°C , 3 h Rühren bei 20°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°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°C liefert 0.95 g (2.33 mmol; 51%) **6** in großen, leicht gelblichen Kristallen; Zers. ab 96°C ; luft- und feuchtigkeitsempfindlich, in THF gut löslich. ^1H -NMR (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, 30°C): $\delta = 6.05$ (m, 4-H/5-H), 5.34 (m, 3-H/6-H), 2.69 (s, 4 Me), 2.18 (s, 4 CH_2), 2.09 (s, 8 Me). ^{11}B -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 37$ (br). ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, -70°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; 4 CH_2), 46.1 (q, $^1J = 131.3$ Hz; 4 CH_3), 43.5 (q, $^1J = 129.8$ Hz; 8 CH_3).
- [6] CAD4, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Meßtemperatur: -65°C . **6:** $P4_32_1$ (Nr. 96), $a = 954.3(4)$, $c = 3016.5(8)$ pm; $V = 2.747(3)$ nm³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 0.987$ g cm⁻³; 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 51 866, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

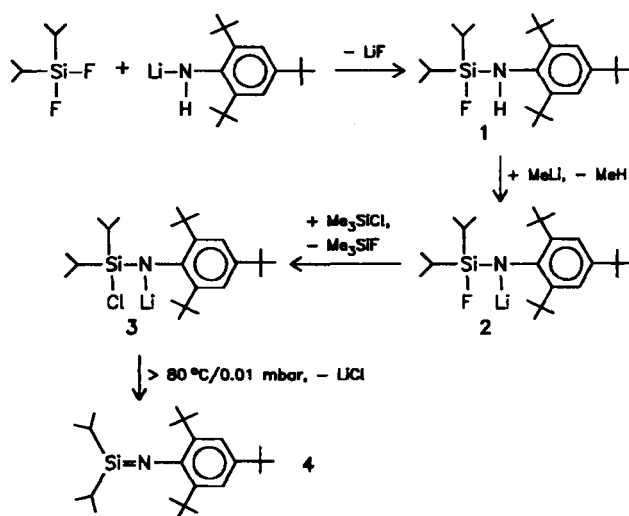
- [7] Die Azentrität ist der Abstand der Projektion des Lithiumatoms auf die Ringebene vom geometrischen Schwerpunkt des C_4B_2 -Rings.
- [8] **Arbeitsvorschrift:** 7: Umsetzung in THF, Kristallisation aus Hexan bei -30°C , Ausb. 20%; gelbe Nadeln, $F_p = 162-164^\circ\text{C}$, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. – $^1\text{H-NMR}$ (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). $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 30.4$. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 92.8$ (s, C_6Me_6), 88.0 (d, $^1J = 159.2$ Hz; C-4/C-5), 73.4 (d, br, $^1J \approx 125$ Hz; C-3/C-6), 42.6 (q, $^1J = 130.0$ Hz; 4CH₃), 17.4 (q, $^1J = 127.4$ Hz; $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$). MS (70 eV): m/z 426 (M^+ , 41%), 371 ($M^+ - \text{BNMe}_2$, 100%).
- [9] **Arbeitsvorschrift:** 8: Umsetzung in THF, Kristallisation aus Hexan bei -80°C (zweimal), Ausb. 58%; dunkelrote Kristalle, $F_p = 104-106^\circ\text{C}$, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sehr gut löslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 4.99$ (m, 4-H/5-H), 4.16 (m, 8CH), 3.70 (m, 3-H/6-H), 2.88 (s, 4Me), 2.33–1.60 (m, 8CH₂). $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 19$. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 30°C): $\delta = 78.6$ (d, br, $^1J = 144$ Hz; C-3/C-6), 74.9 (d, $^1J = 170.6$ Hz; C-4/C-5), 71.7 (dd, $^1J = 158.2$, $^2J = 6.9$ Hz; 8CH), 42.6 (q, $^1J = 135.9$ Hz; 4CH₃), 32.0 (t, $^1J = 126.9$ Hz; 8CH₂). 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-*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^[1]. 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^[2]. Auch konnten Silaimine bereits bei tiefen Temperaturen in Lösung nachgewiesen werden^[3].

Wir stellen nun eine vierstufige Synthese eines stabilen, freien Silaimins vor. In nahezu quantitativer Ausbeute entsteht aus dem Aminofluorsilan **1**^[4] 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 ($\text{Bu}_2\text{Si} = \text{N-Si}(\text{tBu})_3$) berichtet: N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 591.

Lithiumsalz **2**^[5], das mit Me_3SiCl in das lithiierte Amino-chlorsilan **3**^[6] überführt wird. **3** kristallisiert darstellungsbedingt als THF-Addukt^[7]; sein $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signal ist wie für derartige Li-Salze üblich gegenüber dem von $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ hochfeldverschoben. Die Lithiumsalze **2** und **3** reagieren mit Carbonylverbindungen und Dienen wie ungesättigte Verbindungen^[8]; im Felddesorptions(FD)-Massenspektrum von **3** tritt ein Peak für das Molekulation von **4** auf.

Wird das THF-Addukt von **3** im Vakuum bei 0.01 mbar erwärmt, spaltet es THF ab, und das Silaimin **4**^[9] sublimiert ab ca. 80°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^[10]. **4** ist jedoch sehr hydrolyse- und sauerstoffempfindlich. Das stark tieffeldverschobene $^{29}\text{Si-NMR}$ -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^[2] problemlos in die Reihe bekannter Silaethene^[11] und Disilene^[12] einreihen. **4** ist analysenrein und seine Summenformel stimmt mit der Masse von M^+ (hochauflösendes Massenspektrum) überein. Die große Kopplungskonstante $^1J_{\text{CC}} = 58$ Hz der Isopropylsubstituenten am Siliciumatom ist ein weiterer Hinweis auf ein sp^2 -hybridisiertes Atom in Nachbarstellung.

Arbeitsvorschrift

5.35 g (0.02 mol) $\text{LiNHC}_6\text{H}_4(\text{CMe}_3)_3$ in 50 mL THF/*n*-Hexan werden rasch zu 3.05 g (0.02 mol) $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{SiF}_2$ 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 $^{19}\text{F-NMR}$ -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°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%); $K_p = 106^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS (70 eV): m/z 393 (M^+); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3410$ cm^{-1} (NH); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , internes TMS): $\delta = 12.76$ (SiCH_3 , $^2J_{\text{CF}} = 20.13$ Hz), 17.63 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J = 35.85$ Hz), 31.71 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 32.94 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), $^2J_{\text{CF}} = 1.26$ Hz), 34.64 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 37.08 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 123.00 (*m*-C), 137.78 (NC, $^3J_{\text{CF}} = 1.9$ Hz), 145.49, 147.3 (*i*-/*o*-*p*-C); $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , internes C_6F_6): $\delta = 17.1$; $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , internes TMS): $\delta = -4.7$ ($^1J_{\text{SiF}} = 307.3$ Hz).
- [5] **2**: $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , Et_2O , internes C_6F_6): $\delta = 31.2$; $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , Et_2O , internes TMS): $\delta = -26.9$ ($^1J_{\text{SiF}} = 296.5$ Hz); MS (FD-Messung): $m/z = 409$ [$M - \text{Li} + \text{H}$] $^+$, 373 (M^+ von **4**).
- [6] **3**: THF: Ausbeute bezogen auf **1** >90%; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , internes TMS): $\delta = 19.55$, 20.14 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.60, 68.02 (THF), 32.18 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.42 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 37.11 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 122.5 (*m*-C), 136.6, 142.3, 154.0 (*i*-/*o*-/*p*-C); $^1\text{Li-NMR}$ (C_6D_6 , externes 1 M LiCl): $\delta = -0.5$, $^{29}\text{Si-NMR}$ (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 SiN-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%); $F_p = 97-99^\circ\text{C}$; Sublimation: $>80^\circ\text{C}/0.01$ mbar; MS (70 eV): m/z 373 (90%, M^+), 358 (100, [$M - \text{CH}_3$] $^+$), 330 (92, [$M - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$] $^+$), Molekulargewicht für M^+ ber. 373.31648, gef. 373.31648; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.01$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, d), 1.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, m), 1.42 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.64 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 7.44 (*m*-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 17.78$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.67 (SiCH_3 , $^1J_{\text{SiC}} = 55$ Hz, $^1J_{\text{CC}} = 58$ Hz), 31.66 ($o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 32.29 ($p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 34.60