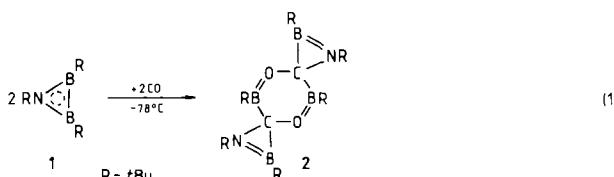


Boraborierung von CO mit Tri-*tert*-butylazadiboriridin

Von Peter Paetzold*, Burkhard Redenz-Stormanns und Roland Boese*

Tri-*tert*-butylazadiboriridin **1**^[1] setzt sich mit CO schon bei -78°C nach Gleichung (1) zum tricyclischen Produkt **2** um, und zwar – den NMR-Signalen der Reaktionslösung zufolge – vollständig. Farbloses, kristallines **2** haben wir in 71% Ausbeute isoliert.



Die Konstitution von **2** ergibt sich aus den NMR- und Massenspektren^[2], der unerwartete Bau wird durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) bewiesen^[3]. Im zentro-

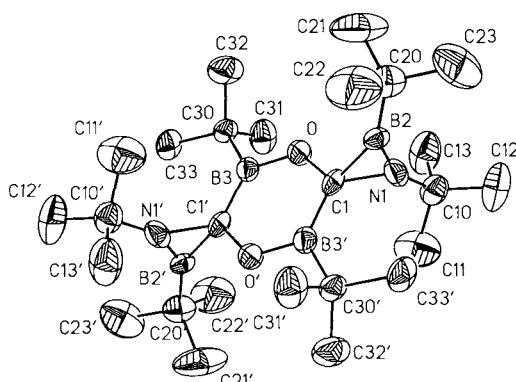
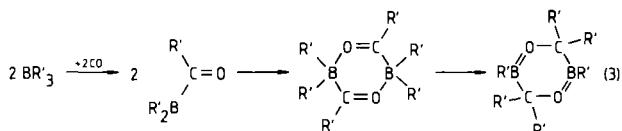
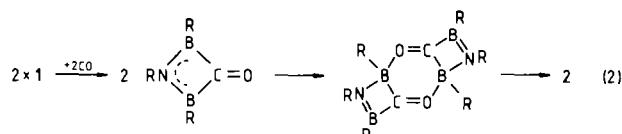


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände und Winkel (\AA) bzw. [$^{\circ}$], Standardabweichungen in Klammern: B3-O 1.360(5), O-C1 1.453(5), C1-B3' 1.558(6), B3-C30 1.600(6), C1-B2 1.551(6), C1-N1 1.459(5), B2-N1 1.329(9), B2-C20 1.529(9), N1-C10 1.492(8), C1'-B3 118.8(4), B3-O-C1 124.6(3), O-C1-B3' 116.5(3), B2-C1-N1 52.3(3), C1-B2-N1 60.3(3), C1-N1-B2 67.4(3), C1'-B3-C30 128.0(3), O-B3-C30 113.1(3).

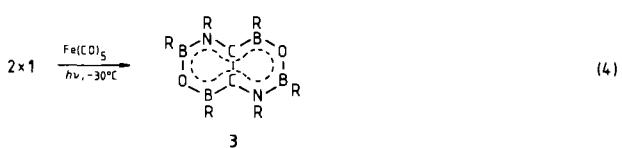
symmetrischen Molekül **2** sind zwei CBN-Dreiringe spirocyclisch so an den zentralen, planaren Sechsring gebunden, daß die Ebenen benachbarter Ringe nahezu senkrecht aufeinander stehen. Die an B3 und B3' gebundenen *t*Bu-Gruppen werden von den benachbarten Dreiringen in Richtung der Ring-O-Atome abgedrängt, wie die Winkel C1'-B3-C30 und O-B3-C30 (128 bzw. 113°) zeigen. Der B-O-Abstand von 1.36 Å rechtfertigt die Annahme beträchtlicher π -Anteile an der B-O-Bindung. Besonders auffallend ist der B-N-Abstand von 1.33 Å, die kürzeste jemals gefundene B-N-Doppelbindung^[4].

Die überraschende Bildung von **2** nach Gleichung (1) stellen wir uns so vor, daß sich zunächst das Carben-ähnliche C-Atom von CO in die B-B-Bindung von **1** unter Vierring-Bildung einschiebt, d. h. „boraboriert“ wird; der gebildete Vierring cyclodimerisiert sodann längs einer BCO-Gruppe-

nung zum entsprechenden Sechsring, der sich unter sigma-
troper Verschiebung der Aminogruppen von den B- zu den C-Atomen zu **2** umlagert [Gl. (2)]. Dieser Vorschlag wird gestützt durch die völlig analog ablaufende „Alkyloborierung“ von CO mit BR_3' nach Gleichung (3)^[5].



Bestrahlt man $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Gegenwart von **1**, so erhält man bei -30°C ein von **2** völlig verschiedenes Produkt, das ebenfalls einer 1:1-Umsetzung von **1** und CO entspricht: in 34% Ausbeute entsteht farbloses, kristallines **3** [Gl. (4)].



NMR- und Massenspektren^[6] sind in Einklang mit Struktur **3**, die auch durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt wird (Abb. 2)^[7]. Im zentrosymmetrischen, dem Naphthalin ähnlichen Molekül **3** sind zwar die mittleren

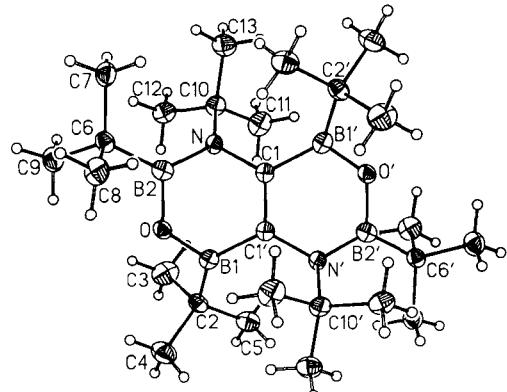


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Abstände, Winkel und Torsionswinkel (\AA) bzw. [$^{\circ}$], Standardabweichungen in Klammern: C1-N 1.429(4), N-B2 1.449(5), B2-O 1.399(4), O-B1 1.379(4), B1-C1' 1.557(5), C1-C1' 1.390(6), B1-C2 1.581(4), B2-C6 1.594(5), N-C10 1.520(5); C1'-C1-N 120.5(3), C1-N-B2 115.3(3), N-B2-O 115.5(3), B2-O-B1 121.9(3), O-B1-C1' 112.0(2), C1'-B1-C2 130.2(3), O-B1-C2 116.2(3); C1'-C1-N-B2 30.6, C1-N-B2-O 35.1, N-B2-O-B1 0.2, B2-O-B1-C1' 36.6, B1-C1'-C1-N - 6.7, C1'-C1-N-C10 - 128.5, C1-C1'-B1-C2 125.0, B1-O-B2-C6 173.2, B1-C1'-C1-B1' - 180.0.

Ringatome C1, C1', B1, B1', N und N' planar angeordnet, die trapezartigen äußeren Ringflügel B1-O-B2-N und B1'-O'-B2'-N' bilden jedoch mit der durch die mittleren Ringatome definierten Ebene einen Winkel von 37.4°. Die Abstände benachbarter Ringatome liegen zwischen den Werten typischer Einfach- und Doppelbindungen mit den jeweiligen Elementen. Dies läßt auf eine dem Naphthalin ähnliche cy-

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns

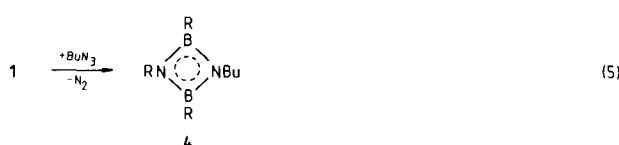
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Dr. R. Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

clische Delokalisierung des π -Elektronensystems trotz der Nichtplanarität des Gerüsts schließen. Die *t*Bu-Gruppen an B1, N und B1', N' ragen deutlich aus dem Ringgerüst nach „unten“ bzw. „oben“ hervor; dadurch wird die vom nicht ebenen Ringgerüst hervorgerufene pyramidale Verzerrung an jenen vier Ringatomen weitgehend ausgeglichen. – Bei der Bildung von **3** wird die C-O-Dreifachbindung bei -30°C geöffnet. Es liegt nahe, daß das Fe-Atom einer unbekannten Zwischenverbindung hierbei katalytisch mitwirkt.

Die glatte Reaktion des Carben-ähnlichen Moleküls CO legt nahe, daß Nitrene oder deren Vorstufen ähnlich reagieren. Wir haben deshalb **1** mit Butylazid umgesetzt und unter Abspaltung von N_2 in 65% Ausbeute das Diazadiboretidin **4** erhalten [Gl. (5)]. Die Konstitution von **4** ergibt sich



eindeutig aus den NMR- und Massenspektren^[8]. Die mit **4** verwandten Diazadiboretidine (*t*BuBN*t*Bu)₂ und (BuBN*t*Bu)₂ sind auch strukturell gut untersucht^[9]. Formal wird bei der Bildung von **4** das Nitren BuN von **1** boraboriert; in Wirklichkeit greift wohl zunächst eines der B-Atome von **1** am N1-Atom der N_3 -Gruppe an; als zweiter Schritt wären sowohl 1,1-Boraborierung als auch 1,3-Boraborierung der N_3 -Gruppe zu einem Sechsring mit nachfolgender Abspaltung von N_2 zu diskutieren. Gleichwohl entspricht das Produkt **4** dem hypothetischen ersten Intermediat in Gleichung (2).

CO und BuN₃ reagieren mit dem mit **1** vergleichbaren, aber offenkettigen Diboran(4) *t*Bu(Me₂N)B—B(NMe₂)₂*t*Bu nicht. Die Boraborierungstendenz von **1** hängt also mit dessen Dreiring-Struktur zusammen.

Arbeitsvorschriften

1,2,5,7,8,10-Hex-a-*tert*-butyl-4,9-dioxa-1,7-diaza-2,5,8,10-tetraboradispiro-[2.2.2.2]decan **2**: Durch eine Lösung von 0.62 g **1** in 50 mL Pentan wird 30 min bei -78°C CO geleitet. Es kristallisiert 0.50 g **2** (71%).
1,3,4,5,7,8-Hex-a-*tert*-butyl-2,6-dioxa-4,8-diaza-1,3,5,7-tetraboronaphthalin **3**: Eine Lösung von 1.04 g **1** und 0.98 g Fe(CO), in 60 mL Hexan wird 24 h bei -30°C bestrahlt (254 nm). Alle flüchtigen Anteile werden bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert. Aus Ether kristallisiert 0.40 g **3** (34%).
1-Butyl-2,3,4-tri-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiboretidin **4**: 0.80 g **1** und 0.39 g Butylazid werden bei 0°C in 10 mL Pentan vereint, und die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die destillative Aufarbeitung ergibt bei $70^{\circ}\text{C}/0.01\text{ Torr}$ 0.70 g (65%) **4** als farblose Flüssigkeit.

Eingegangen am 17. April 1990 [Z 3912]

- [1] R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1913.
- [2] **2**: NMR (CDCl_3 ; 25°C ; 60 MHz/TMS (^1H), 32.08 MHz/Et₂O—BF₃ (^{11}B), 67.88 MHz/TMS (^{13}C): $\delta(^1\text{H}) = 0.72, 1.12, 1.29$ (3s, 1:1:1; *t*Bu); $\delta(^{11}\text{B}) = 28.4, 48.1$ (2s, 1:1); $\delta(^{13}\text{C}) = 28.7, 28.9, 30.8$ (3q; Me von *t*Bu), 53.5 (s; C1 von NiBu); die beiden erfahrungsgemäß breiten BC- ^{13}C -Singulets sind nicht auffindbar. MS (70 eV): m/z 470 (M^+ , 68%), 413 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 70), 357 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$, 50), 301 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 2\text{C}_4\text{H}_8$, 100).
- [3] Einkristalle von **2** wurden aus Pentan erhalten; $a = 9.3161(18)$, $b = 9.666(2)$, $c = 10.7385(17)$ Å, $\alpha = 69.941(14)$, $\beta = 80.517(13)$, $\gamma = 62.474(13)^{\circ}$, $V = 805.5(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 0.969\text{ g cm}^{-3}$, P_{F}^1 (Nr. 2); Kristallgröße 0.12 × 0.25 × 0.13 mm³; $T = 155\text{ K}$; Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$; 2113 unabhängige Reflexe, davon 1323 beobachtet mit $F_0 \leq 4.0\sigma(F)$; anisotrope Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome; 181 verfeinerte Parameter; $R = 0.071$, $R_w = 0.070$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320105, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.
- [5] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown: *Borane Reagents*, Academic Press, London 1988, S. 239.
- [6] **3**: NMR (vgl. [2]): $\delta(^1\text{H}) = 0.99, 1.06, 1.14$ (3s, 1:1:1; 3 *t*Bu); $\delta(^{11}\text{B}) = 37.0, 46.3$ (2s, 1:1); $\delta(^{13}\text{C}) = 28.5, 29.0, 32.3$ (3q; Me von 3 *t*Bu), 55.3 (s; C1 von NiBu), 146.5 (s; BCN); weitere BC- ^{13}C -Singulets sind nicht auffindbar. MS (70 eV): m/z 470 (M^+ , 96%), 413 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 70), 357 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8$, 50), 301 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - 2\text{C}_4\text{H}_8$, 100).
- [7] Einkristalle von **3** wurden aus Pentan erhalten; $a = 8.164(2)$, $b = 19.25(5)$, $c = 10.190(5)$ Å, $\beta = 109.39(3)^{\circ}$, $V = 1510.6$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.033\text{ g cm}^{-3}$, P_{F}^1/c (Nr. 14); Kristallgröße 0.12 × 0.14 × 0.21 mm³; $T = 103\text{ K}$; Meßbereich $3 \leq 2\theta \leq 44^{\circ}$; 1861 unabhängige Reflexe, davon 1348 beobachtet mit $F_0 \leq 4\sigma(F)$; anisotrope Temperaturfaktoren für die Nicht-Wasserstoffatome; 190 verfeinerte Parameter; $R = 0.05$, $R_w = 0.063$. Weitere Einzelheiten siehe [3], CSD-320104.
- [8] **4**: NMR (vgl. [2]): $\delta(^1\text{H}) = 0.80 - 1.20$ (4H; C-CH₂-CH₂-C von Bu), 0.89 (t, 3H; CH₃ von Bu), 1.06 (s, 18H; 2 BtBu), 1.21 (s, 9H; NiBu), 2.99 (t, 2H; NCH₂); $\delta(^{11}\text{B}) = 42.7$; $\delta(^{13}\text{C}) = 14.3$ (q; C4 von Bu), 20.5 (t; C3 von Bu), 29.4 (q; C2 von BtBu), 34.4 (q; C2 von NiBu), 37.4 (t; C2 von Bu), 42.7 (t; C1 von Bu), 48.8 (s; C1 von NiBu); das BC- ^{13}C -Singulett ist nicht auffindbar. MS: m/z 278 (M^+ , 39%), 263 ($M^+ - \text{CH}_3$, 100), 235 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 71), 221 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 36).
- [9] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3205; P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *ibid.* **117** (1984) 1089.

1,2-Dimethyl-1,2-disila-closododecaboran(12), das erste Silicium-Analogon eines *ortho*-Carborans **

Von Dietmar Seyerth*, Klaus Büchner, William S. Rees, Jr., und William M. Davis

Seit ihrer erstmaligen Beschreibung im Jahre 1963^[11] werden ikosaedrische Carborane intensiv untersucht. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei den Verbindungen, in denen die beiden Kohlenstoffatome vicinal angeordnet sind (*o*-Carborane). Bemerkenswerterweise gibt es in all den seither erschienenen Publikationen über diese Verbindungsklasse keine Beispiele für ikosaedrische Cluster, in denen die beiden monosubstituierten Kohlenstoffatome eines *o*-Carborans durch zwei monosubstituierte Silicium-, Germanium-, Zinn- oder Bleiatome ersetzt sind. Wir berichten hier über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von 1,2-Dimethyl-1,2-disila-closododecaboran(12) (oder kurz „1,2-Dimethyl-*o*-silaboran“) **1**, dem ersten *o*-Carboran-Analogon der 4. Hauptgruppe. **1** ist auch aus einem anderen Grund von Interesse: es ist das erste Beispiel für ein *formales* Derivat eines Disilins (im vorliegenden Fall $\text{H}_3\text{CSi} \equiv \text{SiCH}_3$), einer bisher unbekannten Klasse ungesättigter Organosilicium-Verbindungen.

1,2-Dimethyl-*o*-silaboran **1** entstand in unerwarteter Reaktion beim Erhitzen einer Lösung von Decaboran(14) und Bis(dimethylamino)(methyl)silan **2** in Benzol unter Rückfluß. In einer früheren Arbeit^[12] war bei einem analogen Ansatz aus $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)]_2$ ein lineares Polymer, $[\text{6,9-(CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{B}_{10}\text{H}_{12}]_x$, entstanden, ein blaßgelbes, harziges Material, aus dessen Schmelze Fasern gezogen werden konnten und dessen Pyrolyse in einem Ammoniakstrom bei 1000°C in hoher Ausbeute Bornitrid mit einem Si-Gehalt von 2–4% ergab. Die Reaktion von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ mit **2** in siedendem Benzol oder Toluol führte dagegen zu einem Gemisch von zwei weißen Feststoffen, **1**

[*] Prof. Dr. D. Seyerth, Dr. K. Büchner, Dr. W. S. Rees, Jr., Dr. W. M. Davis
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom U. S. Office of Naval Research und durch die Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Feodor-Lynen-Stipendium für K. B.) gefördert.