

N-Substituierte 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborole – Herstellung und Charakterisierung^{1a)}

Roland Köster^{a)}, Günter Seidel^{a)}, Roland Boese^{b)} und Bernd Wrackmeyer^{c)}

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung*,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^{b)},
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^{c)},
Meiserstraße 1, D-8000 München 2^{1b)}

Eingegangen am 12. November 1986

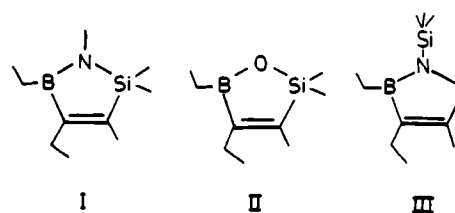
Das aus Natrium-triethyl-1-propinylborat (A) und Chlortrimethylsilan zugängliche (Z)-3-(Diethylboryl)-2-(trimethylsilyl)-2-penten (B) reagiert mit Alkalimetallamiden MNH₂ (M = Na, K) unter Methan-Abspaltung zu Alkalimetall-4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azoniasilaboratolen C¹ und C², aus denen beim Erwärmen unter Freisetzen von Ethan 1-Alkalimetall-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborole [Alkalimetall = Na (1a), K (1b)] gewonnen werden. Aus 1a werden mit HCl/Ether die NH-Verbindung 2a und mit CH₃I die N-Methyl-Verbindung 2b hergestellt. Mit den Chloriden (CH₃)₃SiCl, (CH₃)₂SiCl₂, CH₃SiCl₃, SiCl₄, (CH₃)₃GeCl, (C₆H₅)₃GeCl, (CH₃)₃SnCl, (C₆H₅)₂PCl, (C₆H₅)₂AsCl, (C₂H₅)₂BCl, C₈H₁₄BCl, AlCl₃, (C₂H₅)₂AlCl, FeCl₂ oder CoCl₂ erhält man aus 1a die N-Heteroatom-substituierten Heterocyklen RNSi(CH₃)₂C(CH₃)=C(C₂H₅)B(C₂H₅) [4a: R = Si(CH₃)₃; 5a: R = Ge(CH₃)₃; 5b: R = Ge(C₆H₅)₃; 6: R = Sn(CH₃)₃; 7a: R = NHCH₃; 7b: R = NHC₆H₅; 8: R = P(C₆H₅)₂; 9: R = As(C₆H₅)₂; 10a: R = B(C₂H₅)₂; 10b: R = BC₈H₁₄; (11a): R = AlCl₂; (11b): R = Al(C₂H₅)₂], R'[NSi(CH₃)₂C(CH₃)=C(C₂H₅)B(C₂H₅)₂] [4a–4a: R = >Si(CH₃)₂; (12): R' = Fe; (13): R' = Co] und R''[NSi(CH₃)₂C(CH₃)=C(C₂H₅)B(C₂H₅)₃] [4a–4a–4a: R'' = >SiCH₃; 4b–4b–4b: R'' = >SiCl]. 2b reagiert mit primären aliphatischen oder aromatischen Aminen H₂NR [R = C₈H₁₇, CH₂C₆H₅, C₆H₅] und Diaminen H₂N–R'–NH₂ (R' = –[CH₂]₂–, –[CH₂]₆–, –1,4-C₆H₄–, 2-H₂NC₆H₄–) unter Transaminierung zu den N-substituierten Heterocyklen mit R = C₈H₁₇ (2d), CH₂C₆H₅ (2e), C₆H₅ (3a), 2-H₂NC₆H₄ (3b) bzw. mit R' = –[CH₂]₂– (2a–2a), –[CH₂]₆– (2c–2c) und –1,4-C₆H₄– (3a–3a). Mit Monoorganohydrazinen H₂N–NHR (R = CH₃, C₆H₅) bilden sich aus 2b unter Transaminierung Gemische von 7a bzw. b und den isomeren 5,6-Diethyl-1(2)-organo-1,2,3,6-tetrahydro-3,3,4-trimethyl-1,2,3,6-diazasilaborinen 14a, 14'a bzw. 14b. Die Struktur von (12)₂ wird durch Röntgenstrahlbeugung ermittelt.

In den vergangenen Jahren konnten wir neue ungesättigte, fünf- und sechsgliedrige Heterocyklen^{2–4)} herstellen, die aus einer C=C-Gruppierung, einem Bor-Atom und einer variablen Heteroatomgruppierung, z.B. bei Fünfringen der SiN-^{2a–c)}, SiO-^{3a–c)} oder SiP-^{3c)} Gruppierung, aufgebaut sind. Ein Ziel unserer Arbeiten über diese Heterocyklen ist, die Reaktivität unterschiedlicher Atomgruppierungen um ein Boratom derartiger Ringsysteme zu vergleichen und besser kennenzulernen. Wir konnten bereits feststellen, welche verschiedenartigen Produkte aus den Fünfringen I, II oder

N-Substituted 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaboroles – Preparation and Characterization^{1a)}

(Z)-3-(Diethylboryl)-2-(trimethylsilyl)-2-penten (B), obtainable from sodium triethyl-1-propynylborate (A) and chlorotrimethylsilane, reacts with alkaline metal amides MNH₂ (M = Na, K) under elimination of methane to give the alkaline metal 4,5,5-triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azoniasilaboratols C¹ and C². On warming, C¹ and C² eliminate ethane to form 1-alkaline metal-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaboroles [alkaline metal = Na (1a); K (1b)]. From 1a the NH compounds 2a are obtained with HCl/ether and the NCH₃ compound 2b with CH₃I. 1a reacts with the chlorides (CH₃)₃SiCl, (CH₃)₂SiCl₂, CH₃SiCl₃, SiCl₄, (CH₃)₃GeCl, (C₆H₅)₃GeCl, (CH₃)₃SnCl, (C₆H₅)₂PCl, (C₆H₅)₂AsCl, (C₂H₅)₂BCl, C₈H₁₄BCl, AlCl₃, (C₂H₅)₂AlCl, FeCl₂, or CoCl₂ to give the N-heteroatom-substituted heterocycles RNSi(CH₃)₂C(CH₃)=C(C₂H₅)B(C₂H₅) [4a: R = Si(CH₃)₃; 5a: R = Ge(CH₃)₃; 5b: R = Ge(C₆H₅)₃; 6: R = Sn(CH₃)₃; 7a: NHCH₃; 7b: R = NHC₆H₅; 8: R = P(C₆H₅)₂; 9: R = As(C₆H₅)₂; 10a: R = B(C₂H₅)₂; 10b: R = BC₈H₁₄; (11a): R = AlCl₂; (11b): R = Al(C₂H₅)₂], R'[NSi(CH₃)₂C(CH₃)=C(C₂H₅)B(C₂H₅)₂] [4a–4a: R = >Si(CH₃)₂; (12): R' = Fe; (13): R' = Co], and R''[NSi(CH₃)₂C(CH₃)=C(C₂H₅)B(C₂H₅)₃] [4a–4a–4a: R'' = >SiCH₃; 4b–4b–4b: R'' = >SiCl]. From 2b and primary aliphatic or aromatic amines H₂NR [R = C₈H₁₇, CH₂C₆H₅, C₆H₅] and diamines H₂N–R'–NH₂ (R': –[CH₂]₂–, –[CH₂]₆–, –1,4-C₆H₄–, 2-H₂NC₆H₄–) are obtained the corresponding N-substituted heterocycles with R = C₈H₁₇ (2d), CH₂C₆H₅ (2e), C₆H₅ (3a), 2-H₂NC₆H₄ (3b) or with R' = –[CH₂]₂– (2a–2a), –[CH₂]₆– (2c–2c), and –1,4-C₆H₄– (3a–3a) under transamination. 2b and monoorganohydrazines H₂N–NHR (R = CH₃, C₆H₅) react under transamination to give mixtures of 7a or b together with the isomeric 5,6-diethyl-1(2)-organo-1,2,3,6-tetrahydro-3,3,4-trimethyl-1,2,3,6-diazasilaborines 14a, 14'a, and 14b. The structure of (12)₂ is determined by an X-ray analysis.

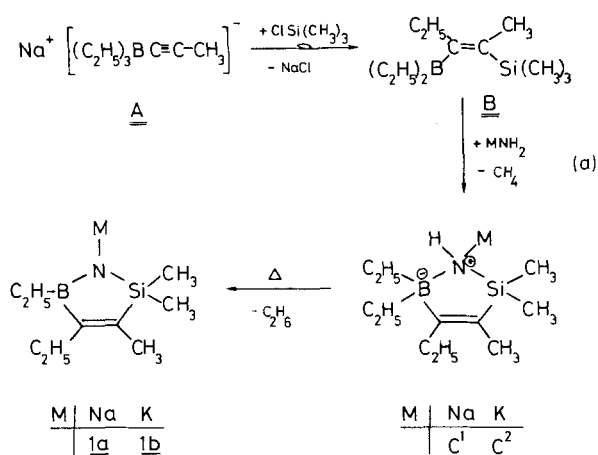
III mit molekularem Sauerstoff bzw. mit Amin- oder Imin-N-oxiden gebildet werden^{5a–c)}.



Außerdem berichteten wir über π -Komplexierungen der C_2BNSi -Ringe des Typs **1** an (Ligand)Übergangsmetall-Verbindungen^{6,7)} wie z. B. denen des Eisens, Cobalts, Nickels, Iridiums und Rhodiums.

Herstellung der Alkalimetall-Verbindungen **1a** und **1b**

Aus Natrium-triethyl-1-propinylborat (**A**)⁸⁾ erhält man mit Chlortrimethylsilan unter Addition/Umlagerung⁹⁾ nach Abscheiden von NaCl in 60–70proz. Ausbeute (**Z**)-3-(Diethylboryl)-2-(trimethylsilyl)-2-penten (**B**)¹⁰⁾. Das aus dem Heteroatom-substituierten Penten mit Natrium- bzw. Kaliumamid in THF gewonnene Borat reagiert bei ca. 25°C (Na) bzw. ca. 10°C (K) unter quantitativer Abspaltung von Methan zu den Produkten **C**¹ bzw. **C**². Erwärmt man **C**¹ in Mesitylen auf $\geq 90^\circ\text{C}$ bzw. **C**² trocken auf $> 120^\circ\text{C}$, so wird jeweils genau 1 Moläquivalent Ethan freigesetzt. Dabei bilden sich, bezogen auf **B**, in Ausbeuten von ca. 85 bzw. 100% die Alkalimetall-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborole **1a** und **1b**^{2a,b)}.

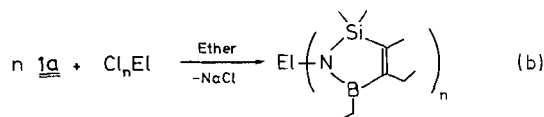


Die regioselektive Methanabspaltung ist offensichtlich an verschiedene Voraussetzungen gebunden. Sie erfolgt bei der Kalium-Verbindung etwas rascher als bei der Natrium-Verbindung. Aus **B** und Lithiumamid hergestellte Gemische liefern dagegen vollkommen andere Produkte. Vor allem wird dabei die BC_{vinyl} -Bindung protolytisch gespalten.

Herstellung des 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborols (**2a**) und der *N*-substituierten Derivate **2b**, **4a**, **5a**, **b**, **6** und **8** – (13)₂ aus **1a** mit Elektrophilen

Die Natrium-Verbindung **1a** eignet sich gut zur Herstellung von am N-Atom verschiedenartig substituierten 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborolen. Auch die Kalium-Verbindung **1b** läßt sich dafür verwenden. Wir haben zunächst aus **1a** mit Iodmethan die *N*-Methyl-Verbindung **2b** in ca. 90proz. Ausbeute hergestellt^{2a,b)}, da sich diese für Transaminierungen (s. unten) besonders gut eignet.

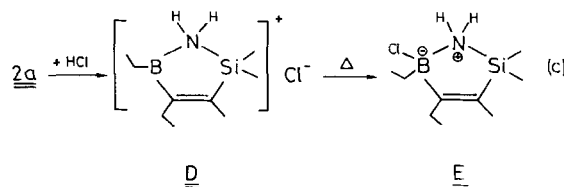
1a reagiert mit HCl in Diethylether nach Gl. (b) unter Abscheiden von NaCl und einer farblosen Lösung, aus der **2a** mit ca. 80% Ausbeute gewonnen wird.



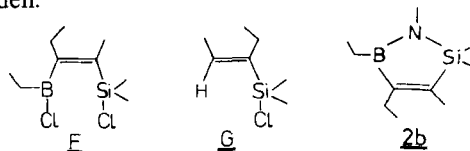
n = 1				n = 2	
Nr.	El	Nr.	El	Nr.	El
2a	H	8	P(C ₆ H ₅) ₂	4a–4a	Si(CH ₃) ₂
4a	Si(CH ₃) ₃	9	As(C ₆ H ₅) ₂	(12) ₂	Fe ₂
5a	Ge(CH ₃) ₃	10a	B(C ₂ H ₅) ₂	(13) ₂	Co ₂
5b	Ge(C ₆ H ₅) ₃	10b	B(CH ₃) ₂	n = 3	
6	Sn(CH ₃) ₃	(11a) ₂	(AlCl ₂) ₂	4a–4a–4a	SiCH ₃
7a	NHCH ₃	(11b) ₂	[Al(C ₂ H ₅) ₂] ₂	4b–4b–4b	SiCl
7b	NHC ₆ H ₅				

El = Element bzw. Elementgruppierung

Mit HCl-Überschuß bilden sich Gemische von Folgeprodukten. Läßt man **2a** bei ca. 20°C mit der gleichen Menge HCl reagieren, so fällt aus der Lösung zunächst das thermisch instabile Chlorid des 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborols(1+) (**D**) aus. Nach mehrstündigem Rühren in Diethylether bei ca. 20°C geht **D** unter Umlagerung¹¹⁾ in das lösliche Amin-Boran 5-Chlor-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-dimethyl-1,2,5-azoniasilaboratol (**E**) über.



Erhöht man die HCl-Menge auf über das Doppelte, so erhält man aus **2a** unter Abscheiden von [NH₄]Cl ein Gemisch, in dem sich u. a. Verbindung **F**, B₃-Verbindungen (MS, ¹¹B-NMR) und die borfreie Verbindung **G** (MS, ¹H-NMR) nachweisen lassen. Die Silylgruppe von **G** ist nicht wie bei **2a** in 2-, sondern in 3-Position an die 2-Pentenkette gebunden.



2b reagiert mit überschüssiger etherischer HCl unter Bildung von [CH₃NH₃]Cl und einem Gemisch, dessen qualitative Zusammensetzung mit dem Gemisch aus **2a** und HCl praktisch übereinstimmt.

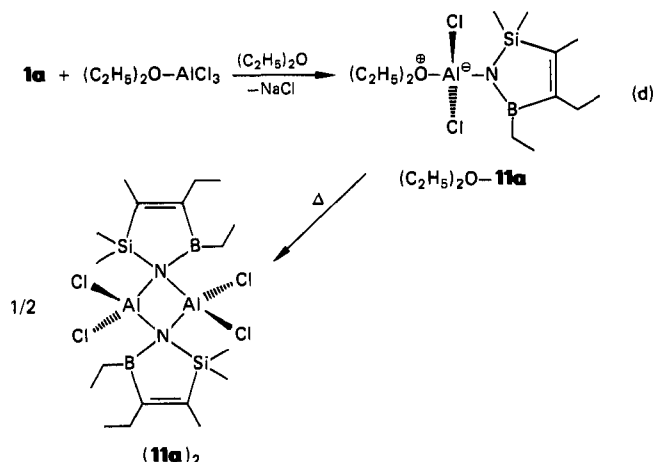
1a ist ein brauchbares Edukt zur Herstellung zahlreicher *N*-Heteroatom-substituierter 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborole. **1a** reagiert mit äquimolaren Mengen von Chloriden der Hauptgruppenelemente und der

Übergangsmetalle. Ein bis drei 1,2,5-Azasilaborolyl-Reste lassen sich auf das Heteroelement übertragen (vgl. Tab. 11 und 12).

Aus den in Gl. (b) angegebenen Monochlor-organo-element-Verbindungen erhielten wir die N-Heteroatom-substituierten Fünfringe **4a**, **5a**, **b**, **6**, **8**, **9** und **10a**, **b** in Ausbeuten von 75–94% (vgl. Tab. 11). Die Verbindungen **8** und **9** fallen dabei als viskose, nicht destillierbare Flüssigkeiten an. Die dünnflüssigen Verbindungen **4a**, **5a**, **6** und **10a** lassen sich bei 0.001 Torr unzersetzt destillieren. **5b** und **10b** sind fest und können z.B. aus Hexan umkristallisiert werden.

Dichlordimethylsilan reagiert in Diethylether mit der doppelten Menge **1a** entsprechend Gl. (b) mit 88% Ausbeute zur festen Verbindung **4a–4a** (vgl. Tab. 12), die zwei Heterocyclen enthält. Aus **1a** erhält man mit Trichlormethylsilan in Tetrahydrofuran mit 93% Ausbeute die Tris-1,2,5-azasilaborolyl-Verbindung **4a–4a–4a** (vgl. Tab. 12). Tetrachlorsilan reagiert auch mit mehr als der vierfachen Menge **1a** nur unter Bildung von **4b–4b–4b** in 96proz. Ausbeute. Somit lassen sich lediglich drei Chlor-Atome in SiCl_4 durch den 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborolyl-Rest substituieren. Die Massenspektren (s. unten) von **4a–4a**, **4a–4a–4a** und **4b–4b–4b** beweisen die Zusammensetzung der mehrfach 1,2,5-azasilaborolylisierten Silicium-Verbindungen. Elementaranalysen wurden von diesen Proben nicht angefertigt, da die Verbindungen im Gemisch mit partiell 1,2,5-Azasilaborolyl-substituierten Verbindungen vorlagen und schwierig zu trennen sind.

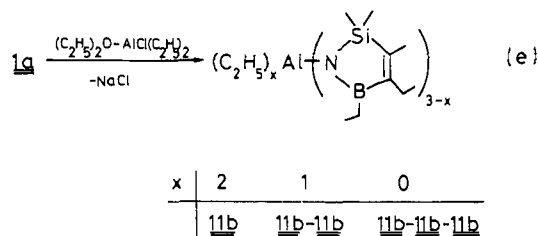
Äquimolare Mengen **1a** und Aluminiumtrichlorid reagieren in Diethylether nach Gl. (d) unter Bildung einer 1:1-Additionsverbindung aus Diethylether und Dichlor(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborol-1-yl)-aluminium $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\text{--}\mathbf{11a}$. Aus diesem Ether-Addukt wird beim Erwärmen i. Vak. leicht die vermutlich über N-Atome der Borolyl-Reste assoziierte dimere (MS) Verbindung $(\mathbf{11a})_2$ gebildet.



Mit Diethylether-Chlordiethylaluminium erhält man nach Gl. (e) in Diethylether aus **1a** ein Gemisch, in dem massenspektrometrisch die Verbindungen $(\mathbf{11b})_2$, **11b–11b** und **11b–11b–11b** nachgewiesen werden können.

1a reagiert mit Eisen(II)-chlorid in Diethylether unter Substitution beider Cl-Atome gegen den 1,2,5-Azasilabo-

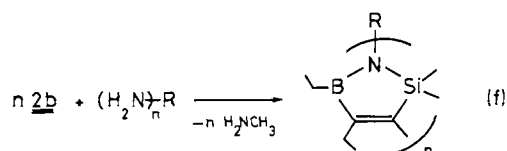
rolyl-Rest. Entsprechend Gl. (b) erhält man mit ca. 65% Ausbeute kristallisiertes $(\mathbf{12})_2$, das aus zwei Fe-Atomen und vier 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborolyl-Resten zusammengesetzt ist. Von $(\mathbf{12})_2$ liegt eine Röntgenstrukturanalyse (s. unten) vor: Jeweils zwei Heterocyclen sind brückenständig und endständig an die Eisen-Atome gebunden^{12a)}.



Cobalt(II)-dichlorid reagiert analog mit ca. 52% Ausbeute zur kristallisierten Verbindung $(\mathbf{13})_2$ ^{2b)}, die aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse^{12b)} mit $(\mathbf{12})_2$ isostrukturell ist.

2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole vom Typ 2 und 3 durch Transaminierung aus **2b**

Erhitzt man **2b** in Gegenwart von mindestens der 1.5fachen Menge eines primären aliphatischen oder aromatischenamins auf 130–150°C^{2c)}, so spaltet sich praktisch quantitativ Methylamin ab. In Ausbeuten zwischen 75 und 95% erhält man nach Gl. (f) die N-Alkyl- bzw. N-Aryl-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborole (vgl. Tab. 13) **2d**, **2e**, **3a** oder **3b**. Ganz analog liefern aliphatische und aromatische Diamine mit der doppelten Menge **2b** in Ausbeuten von 70–90% die Verbindungen **2b–2b**, **2c–2c** oder **3a–3a**.



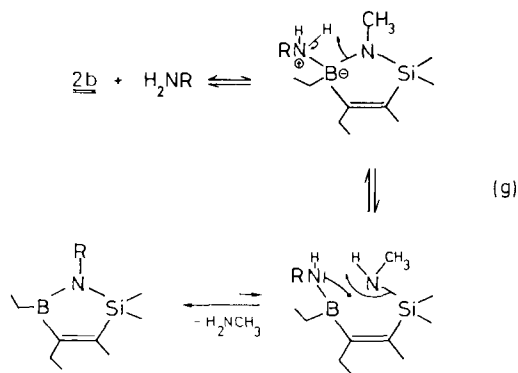
n = 1			n = 2		
Nr.	R–	%	Nr.	–R–	%
2d	C ₈ H ₁₇	86	2b–2b	–(CH ₂) ₂ –	89
2e	CH ₂ C ₆ H ₅	76	2c–2c	–(CH ₂) ₂₆ –	66
3a	C ₆ H ₅	85	3a–3a		78
3b		93			

Die freie Aminogruppe von **3b** reagiert unter denselben Bedingungen nicht mit **2b**. In **3b** ist ¹¹B-NMR-spektroskopisch ($\delta = 47.5$) allerdings keine N–B-Koordination festzustellen. Der Austausch der zweiten Aminogruppe des 1,2-Diaminobenzols ist offensichtlich sterisch gehindert. In Übereinstimmung damit ist die mit Hilfe von NMR-Daten nachgewiesene Rotationsbehinderung der o-Trifluormethylgruppe in 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-[2-(trifluormethyl)phenyl]-1,2,5-azasilaborol^{12c)}.

Leitet man langsam Ammoniak durch das auf ca. 150°C erhitzte **2b**, so läßt sich unter Austreiben von Methylamin nach ca. 3 h ein ca. 1:1-Gemisch aus **2a** und **2b** spektroskopisch (GC, MS, ¹H-NMR) nachweisen. Nach längerem Einleiten von NH₃ ist **2a** weiter angereichert.

Sekundäre Amine reagieren mit **2b** nicht unter Abspaltung von Methylamin. Aus einem äquimolaren Gemisch von Anilin (Sdp. 184°C) und *N*-Methylanilin (Sdp. 196°C) läßt sich daher mit Hilfe von **2b** Methylamin bei ca. 170°C praktisch quantitativ austreiben. Anschließend ist das *N*-Methylanilin vom entstandenen **3a** (Sdp. 55–60°C/0.001 Torr) destillativ leicht zu trennen.

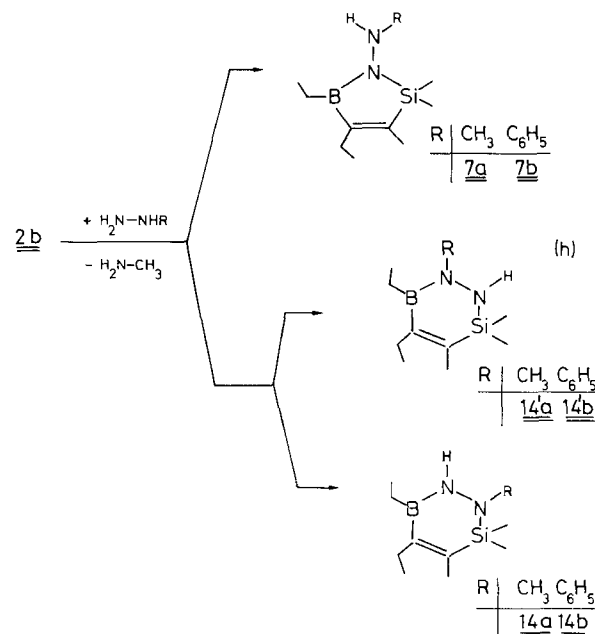
Vermutlich werden sämtliche Transaminierungen durch nucleophilen Angriff der N-Base am Bor-Atom von **2b** eingeleitet. ¹¹B-NMR-Spektroskopisch nachweisbare Lewisbase-**2b**-Verbindungen treten allerdings mit Chinuclidin, 4-Methylpyridin, Trimethylphosphan oder Methylentriphenylphosphoran nicht auf. Aus den entsprechenden fünfgliedrigen O-^{3c}), S-^{3d}) und P-^{3e}) Heterocyclen konnten dagegen thermisch stabile Additionsverbindungen isoliert und charakterisiert werden. Mit primären Aminen tritt bei **2b** vermutlich zunächst die aminolytische Ringöffnung zwischen B- und N-Atom ein. Protonentransfer und Spaltung der Si-N-Bindung führen zum vollständigen Austritt des Methylamins entsprechend (g).



Transaminierungen der Amino-organo-borane(3)^{13a}) und der Amino-organo-silane^{13b}) mit primären Aminen sind seit langem bekannt. Unseres Wissens ist bisher jedoch kein Organoazadiyl-Austausch zwischen Organobor- und Organosilicium-Gruppierung beschrieben.

Monoorganohydrazine RNHNH₂ mit R = CH₃ und C₆H₅ reagieren beim Erhitzen mit **2b** auf 120–150°C ebenfalls unter quantitativer Abspaltung von Methylamin¹⁴). Man erhält allerdings Gemische aus einem fünf- und zwei bzw. einem isomeren sechsgliedrigen Heterocyclus. — Drei isomere Methyl-Derivate lassen sich ²⁹Si-NMR-spektroskopisch unterscheiden und zuordnen (s.unten). Die GC-Trennung mittels der Glaskapillarsäule¹⁵) liefert ein Mengenverhältnis von ca. 19% **7a**, 65.5% **14'a** und 15.5% **14a** [vgl. Gl. (h)]. — Mit Phenylhydrazin erhält man aus **2b** das Fünfring-Isomer **7b** und nur ein ²⁹Si-NMR-spektroskopisch nachweisbares Sechsring-Isomer **14b** (oder **14'b**). Aus diesem 3:2-Gemisch (GC, ¹H-, ¹¹B-NMR) von **7b** und **14b** (bzw. **14'b**) bildet sich bei ca. 60°C irreversibel ein ca. 1:1-Gemisch

(¹H-, ¹¹B-NMR). Nach 2 Jahren enthält die Neohexan-Lösung ca. 1/3 **7b** und 2/3 **14b** (oder **14'b**) (¹¹B-NMR).



Charakterisierung der 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole 1 – (13)₂

a) Physikalische Eigenschaften

Die festen, weißen Alkalimetall-Verbindungen **1a** und **b** zersetzen sich beim Schmelzen unter Braunfärbung. **1a** und **b** lösen sich gut in Diethylether, THF oder in Arenen, sind aber in Aliphaten praktisch nicht löslich.

Die Verbindungen **2a**, **b**, **3a**, **4a**, **5a**, **6**, **7a** und **10a** sind bei 20°C farblose, leicht bewegliche, nicht assoziierte (vgl. ¹¹B-NMR) Flüssigkeiten, während die Verbindungen **2b**–**2b**, **3a**–**3a**, **5b**, **10b**, (**12**)₂ und (**13**)₂ bei 20°C fest sind. **2b** erstarrt beim Abkühlen auf –78°C langsam zu einer festen Verbindung. Bei 20°C sind **2d**, **e**, **2c**–**2c**, **3b** und **4a**–**4a** klare, viskose bis hochviskose Flüssigkeiten. **2b**-AlCl₃ kristallisiert unterhalb 0°C.

Die Verbindungen vom Typ **2** und **3** lassen sich i. Vak. unzersetzt destillieren. Nicht destilliert wurden die Verbindungen **5b**, **8**, **9**, (**11**)₂, (**12**)₂ und (**13**)₂. Mit Aliphaten oder Arenen sind **2**–(**11**)₂ in jedem Mengenverhältnis mischbar. (**12**)₂ und (**13**)₂ lassen sich aus Pentan umkristallisieren.

b) Chemisches Verhalten

1a und **b** sind bereits bei ≤20°C äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Heterocyclen vom Typ **2** und **3** reagieren an der Luft unter kontrollierter, regioselektiver Autoxidation⁵). Sämtliche Verbindungen vom Typ **2** und **3** reagieren spontan mit Wasser. Bereits mit Spuren Feuchtigkeit erhält man z.B. aus **2b** bei ca. 20°C sofort das in **2b** schwerlösliche, kristallisierte 5-Methylamin-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol)^{3c}) (Schmp. 142°C), von dem Röntgenstrukturanalysen¹⁶) vorliegen. — Aus **2b** erhält man mit AlCl₃ in Pentan mit ca. 90% Ausbeute die 1:1-(NAl)-Additionsverbindung **2b**-AlCl₃.

Die Verbindungen 1–(13)₂ müssen bei striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Inertgas gehandhabt werden. Protonenhaltige Löse- oder Verdünnungsmittel sind bei der Handhabung zu meiden (vgl. hierzu die Reaktionen mit primären Aminen).

c) Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren: Die NH-Valenzschwingung von 2a findet man bei 3455 cm⁻¹, die NH₂-Absorptionsbanden von 3b treten bei 3380 und 3360 cm⁻¹ auf. Die NH-Bande von C¹ liegt bei 3355 und 3300 cm⁻¹.

Die C=C-Valenzschwingung der Verbindungen 2–(13)₂ bei 1560 cm⁻¹ ist gegenüber der C=C-Absorptionsbande von B und von dessen Homologen (1570–1585 cm⁻¹)^{17,18} langwellig, gegenüber der C=C-Bande von C¹ und C² (1535 cm⁻¹)^{2a} und der von 1a,b (1550 cm⁻¹)^{2a} kurzwellig verschoben. – Die Absorptionsbande von 9 bei 1580 cm⁻¹ ist den Phenylgruppen am Arsen zuzuordnen.

Massenspektrometrische Messungen: Die Massenspektren von 2–10 weisen auf monomere Verbindungen hin (vgl. Tab. 1 und 2).

Tab. 1. Massenspektren von 2 und 3

Verbindung		Def. m/z (% rel. Intensität) ^{a)}		
Nr.	Chem. Molmasse	M ⁺ b)	Basis-Peak ^{b)}	Bruchstückmassen ^{b)}
2a	181.2	181 (47)	166 (B ₁)	152 (B ₁ , 93), 138 (B ₁ , 99), 84 (90), 43 (79)
2b	195.2	195 (38)	166 (B ₁)	180 (B ₁ , 51), 152 (B ₁ , 54), 138 (B ₁ , 21)
2d	293.3	293 (4)	194 (B ₁)	278 (1), 264 (B ₁ , 4), 166 (B ₁ , 17)
2e	271.3	271 (100)	271 (B ₁)	256 (B ₁ , 91), 242 (B ₁ , 96), 228 (B ₁ , 36), 112 (31), 91 (B ₀ , 69)
2b–2b	388.4	–	194 (B ₁)	359 (B ₂ , 5), 166 (21)
2c–2c	444.6	444 (15)	194 (B ₁)	429 (1), 415 (B ₂ , 8), 251 (B ₂ , 10), 166 (B ₁ , 34)
3a	257.3	257 (100)	257 (B ₁)	242 (B ₁ , 59), 228 (B ₁ , 82), 214 (B ₁ , 38)
3a–3a	436.4	436 (100)	436 (B ₂)	421 (B ₁ , 4), 407 (B ₁ , 3)
3b	272.2	272 (3)	243 (B ₁)	257 (B ₁ , 3), 201 (11), 175 (13)

^{a)} EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben ist jeweils die Masse mit dem häufigsten natürlichen Isotop ¹²C, ¹H, ¹¹B, ¹⁴N und ²⁸Si. – ^{b)} Bei sämtlichen Ionen mit B-Zahlangabe folgte diese aus dem natürlichen ¹⁰B/¹¹B-Verhältnis. Bei Ionen ohne diese Angabe war die B-Zahl aus dem EI-MS nicht einwandfrei zu entnehmen.

Durch den Molekülpeak oder charakteristische Bruchstückmassen wird die jeweils erwartete Zusammensetzung der Verbindungen bestätigt. Die Dichloraluminium-Verbindung (11a)₂ wird als Dimer gefunden. Auch die Übergangsmetall-Verbindungen (12)₂ und (13)₂ treten im Massenspektrum dimer auf. Die N-Natrium-Verbindung 1a mit m/z 429 (2 M⁺ + Na) ist vermutlich trimer.

Die Molekül-Ionen der am N-Atom benzyl- und arylsubstituierten 2e, 3a und 3b sind Basispeaks. Die M⁺-Peaks der NH-Verbindung 2a und der N-alkylsubstituierten 2b, 2c, 2c–2c und 3b haben dagegen nur geringe Intensität. Das Massenspektrum von 2b–2b enthält kein M⁺. Bei den N-heteroatoms-substituierten Ver-

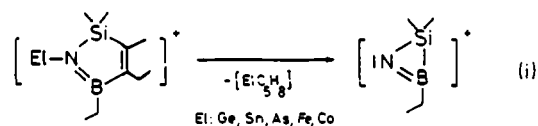
Tab. 2. Massenspektren von 4–6 und 8–(13)₂

Verbindung		Def. m/z (% rel. Intensität) ^{a)}		
Nr.	Chem. Molmasse	M ⁺ b)	Basis-Peak ^{b)}	Bruchstückmassen ^{b)}
4a	253.4	253 (53)	238 (B ₁)	224 (B ₁ , 98), 210 (B ₁ , 53), 98 (44)
4a–4a	418.5	418 (ca. 1)	389 (B ₂)	403 (B ₂ , 2)
4a–4a–4a	583.6	–	373 (B ₂)	568 (B ₃ , 12), 554 (B ₃ , 94), 387 (14)
4b–4b–4b	604.6	–	574 (B ₃)	588 (6), 393 (B ₂ , 38)
5a	297.9	299 (24)	284 (B ₁)	270 (36), 256 (17), 112 (64), 98 (83)
5b	485.4	485 (15)	456 (B ₁)	470 (31), 407 (46), 330 (33), 305 (46), 222 (69), 151 (78)
6	343.9	345 (19)	112 (B ₁)	330 (93), 235 (B ₁ , 47)
8	365.3	365 (100)	365	350 (19), 336 (B ₁ , 16), 183 (B ₀ , 13)
2	409.3	409 (52)	112 (B ₁)	394 (1), 380 (B ₁ , 13), 227 (B ₀ , 14), 160 (B ₁ , 18), 143 (B ₀ , 79)
10a	249.1	–	220 (B ₂)	192 (B ₂ , 13), 181 (B ₁ , 6), 166 (B ₁ , 12), 152 (B ₁ , 15)
10b	301.2	301 (100)	301 (B ₂)	285 (B ₂ , 9), 272 (B ₂ , 25), 192 (55)
(11a) ₂	556.1	554 (ca. 1)	393	539 (4), 525 (34)
11b	265.3	–	236 (B ₁)	208 (B ₁ , 28), 180 (B ₁ , 31), 166 (B ₁ , 22), 152 (B ₁ , 25)
11b–11b	416.3	–	236 (B ₁)	387 (B ₂ , 93), 208 (B ₁ , 37), 180 (B ₁ , 42)
11b–11b–11b	567.4	–	387 (B ₂)	538 (B ₃ , 22), 236 (B ₁ , 75)
(12) ₂	532.2	–	348 (B ₂)	803 (B ₄ , 6), 764 (B ₂ , 10), 652 (7), 623 (14), 470 (B ₂ , 29), 416 (42), 318 (40), 152 (46), 112 (81)
(13) ₂	838.5	–	112 (B ₁)	809 (B ₄ , 3), 770 (4), 741 (10), 637 (18), 629 (37), 419 (8), 351 (B ₂ , 45), 323 (14), 152 (37)

^{a)} EI-Massenspektren (70 eV). – Isotope ¹²C, ¹H, ⁷⁵As, ¹¹B, ⁵⁹Co, ³⁵Cl, ⁵⁶Fe, ⁷⁴Ge, ¹⁴N, ³¹P, ²⁸Si und ¹²⁰Sn. – ^{b)} Bei sämtlichen Ionen mit B-Zahlangabe folgte diese aus dem natürlichen ¹⁰B/¹¹B-Verhältnis. Bei Ionen ohne diese Angabe war die B-Zahl aus dem EI-MS nicht einwandfrei zu entnehmen.

bindungen tritt M⁺ lediglich bei 8 und bei 10b als Basispeak auf. Für das dimer (11a)₂ findet man M⁺(Cl₄) mit ca. 1% rel. Intensität. Das monomere 10a sowie die dimeren Eisen- und Cobalt-Verbindungen (12)₂ und (13)₂ geben keinen M⁺-Peak.

Als Basispeak tritt bei 2a und b jeweils die Bruchstückmasse m/z 166 auf (2a: M⁺ – 15; 2b: M⁺ – 29). Die Abspaltung von 15 oder 29 Masseneinheiten führt auch bei 4a und 4a–4a bzw. bei 5b und 10a zum Basispeak. Wegen der unterschiedlichen N-Substituenten dürfte dies allerdings verschiedene Ursachen haben. Basispeak von 2d, 2b–2b und 2c–2c ist jeweils m/z 194, vermutlich dem [4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-methylen-1,2,5-azasilaborol]-Kation entsprechend. Die Bruchstückmasse m/z 112 tritt als intensivster B₁-Peak bei 5b (Ge), 6 (Sn), 9 (As) und (13)₂ (Co) auf und ist auch bei 5a (Ge: 64% rel. Int.) und bei (12)₂ (Fe: 81%) auffallend intensiv. Ihre Bildung könnte aus den Element-Verbindungen (vgl. Tab. 12) entsprechend (i) durch Abspaltung von [C₂H₅SiH₃] aus dem 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborolyl-Ring erfolgen.



Das bei einer Verdampfungstemperatur von ca. 150°C unter Zersetzung von 1a gemessene Massenspektrum ist auffallend linienarm.

Der Basispeak (m/z 226) entspricht der Zusammensetzung $[1a + Na]^+$. Die Massen geringer Intensität m/z 429 $[(1a)_2 + Na]$; ca. 1% rel. Int.] und m/z 377 $[(1a)_2 - 29]$; ca. 2%) sind einem Trimer bzw. Dimer von **1a** zuzuordnen. Unterhalb des Basispeaks (226) treten nur Massen mit relativ geringer Intensität wie z. B. m/z 159 (16) auf. — Von der K-Verbindung **1b** konnte wegen des zu geringen Dampfdrucks kein Massenspektrum aufgenommen werden. — Das Massenspektrum von **1a** läßt sich mit den Massenspektren von Alkylolithium-Verbindungen vergleichen, da diese ebenfalls zahlreiche Ionen der Zusammensetzung $[R_{n-1}Li]^+$ ($n = 2-6$)¹⁸ enthalten. Lithiumalkanide sind im Kristall und in der Gasphase bekanntlich oligomer²⁰. Entsprechendes dürfte für **1a** und **1b** zu treffen.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

¹H-NMR-Spektren: Die ¹H-NMR-Signale der Verbindungen vom Typ **2** und **3** (vgl. Tab. 3) liegen im Erwartungsbereich.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-organo-1,2,5-azasilaborole vom Typ **2** und **3**

Nr.	Lösungsmittel	δ^1H (ppm) bei 80 Hz (Multiplizität)					
		H ¹ + H ^{1x}	H ²	H ³	H ⁴ + H ^{4'}	H ⁵ + H ^{5'}	
2b	CDCl ₃	2.68(s)	0.12(s)	1.85(s)	2.36(q) 1.01(t)	1.12(m)	
2b-AlCl₃	C ₆ D ₆	2.49(s)	0.56(s) -0.31(s)	1.61(s)	2.28(dq) 2.05(dq) 1.04(t)	1.37(dt) 1.18(dt) 0.61(t)	
2d	CDCl ₃	2.96(m) 1.20(br) 0.85(m)	0.05(s)	1.70(s)	2.14(q) 0.85(m)	0.85(m)	
2e	CD ₂ Cl ₂	7.34(s) 4.43(s)	0.07(s)	1.93(s)	2.38(q) 1.16(t)	ca. 1.0(m)	
2b-2b	CDCl ₃	2.98(s)	0.16(s)	1.77(s)	2.21(q) 0.89(t)	0.97(br)	
2c-2c	C ₆ D ₆	3.10(t) 1.32(m)	0.17(s)	1.81(s)	2.35(q) 1.02(t)	1.12(br)	
3a	CD ₂ Cl ₂	7.41(m) 7.09(m)	0.32(s)	2.02(s)	2.46(q) 1.14(t)	1.02(m)	
3b	CD ₂ Cl ₂	7.03(m) 6.8(m) 3.62(br)	0.24(s)	1.95(s)	2.36(q) 1.04(t)	0.8(m)	
3a-3a	CD ₂ Cl ₂	6.89(s)	0.21(s)	1.91(s)	2.35(q) 1.02(t)	0.9(m)	

Auch die Resonanzen der Atome H¹–H⁵ der Verbindungen **4**–**11** (vgl. Tab. 4) findet man an den üblichen Positionen. Lediglich für die Eisen- und die Cobalt-Verbindungen (**12**)₂ und (**13**)₂ sind wegen großer paramagnetischer Anteile verbreiterte [(**12**)₂] oder extrem stark verschobene Signale [(**13**)₂] zu beobachten.

Die ¹H-Signale der isomeren Sechsringe vom Typ **14** lassen sich nicht mit Sicherheit zuordnen. Konzentrationsverteilung und Zuordnung der isomeren **14a** und **14'a** folgen aus den ²⁹Si- bzw. ¹⁵N-NMR-Spektren (vgl. Tab. 7).

Bei den in THF gelösten **1a** und **b** sind die ¹H-Signale der (CH₃)₂Si-Gruppen nicht aufgespalten. Demgegenüber treten bei **2b-AlCl₃** (wie bei den ¹³C-Resonanzen, vgl. Tab. 5) erwartungsgemäß zwei getrennte Methyl(Si)-Signale ($\delta^1H = 0.56$ und -0.31) auf (vgl. Tab. 3).

NMR-Spektroskopie der Gerüstatoome (¹¹B, ¹³C, ^{14,15}N, ²⁹Si, etc.): Bei Verbindungen des dreifach koordinierten Bor-Atoms stellt sich gewöhnlich die Frage nach π -Wechselwirkungen des B_{2p_z}-Orbitals mit besetzten Orbitalen geeigneter Symmetrie benachbarter Atome oder Gruppen. Die

Multikern-NMR-Spektroskopie kann Informationen hierüber liefern^{21–23}, und die NMR-Parameter der Titel-Verbindungen (vgl. Tab. 5–7) sollten aus folgenden Gründen von Interesse sein.

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der 1-Elemento-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborole

Nr.	Lösungsmittel	δ^1H (ppm) bei 80 Hz (Multiplizität, J_{HH} (Hz))					
		H ¹	H ²	H ³	H ⁴ + H ^{4'}	H ⁵ + H ^{5'}	
1a	(D ₆)THF	–	-0.13(s)	1.64(s)	2.37(q) 0.75(t)	0.85(m)	
1b	(D ₆)THF	–	-0.12(s)	1.67(s)	2.10(q) 0.93(m)	0.93(m)	
2a	CDCl ₃	3.73(br)	0.13	1.76	2.16(q, 7.3) 0.87(t, 7.3)	0.96(br)	
4a	CDCl ₃	0.03	0.0	1.61	2.05(q) 0.80(t)	0.8(m)	
4b-4b	CDCl ₃	0.31	0.24	1.80(s)	2.22(q) 0.90(t)	ca. 0.9(m)	
5a	CDCl ₃	0.35	0.11	1.69(s)	2.18(q) 0.88(t)	0.93(m)	
5b	CD ₂ Cl ₂	7.66(m) 7.5(m)	0.02	1.84(s)	2.30(q) 1.14(t)	0.85(m) 0.60(m)	
6	CDCl ₃	0.30	0.09	1.78(s)	2.22(q) 0.90(t)	ca. 0.9(m)	
7a	CDCl ₃	keine genaue Zuordnung möglich, da Isomergemisch, vgl. Tab. 7					
7b	CDCl ₃	5.58(s) 7.20(m)	0.34	1.98(s)	2.43(q) 1.1(t)	1.1	
8	C ₆ D ₆	7.51(m)	-0.18	1.73(s)	2.35(q) 1.07(t)	1.49(q) 1.07(m)	
9	CD ₂ Cl ₂	7.46(m)	-0.36	1.81(s)	2.35(q) 1.01(t)	1.07(m)	
10a	CDCl ₃	ca. 0.9	0.21(s)	1.81(s)	2.25(q) ca. 0.9(m)	ca. 0.9(m)	
10b	C ₆ D ₆	ca. 1.5(br) 1.75(m)	0.12(s)	1.76(s)	2.20(q) ca. 0.87(t)	ca. 0.87(m)	
(12)₂	(D ₆)THF	breite Signale von ca. +15 bis -25 ppm (große paramagnetische Anteile)					
(13)₂	(D ₆)THF	Signale von +11.23 bis -42.75 ppm (große paramagnetische Anteile)					

1. Im ungesättigten C₂BNSi-Cyclus liegt formal ein Dien-analoges 4 π -Elektronensystem vor, wobei die Verteilung der π -Elektronendichte durch Wahl der verschiedenen Substituenten am Stickstoff-Atom und durch Adduktbildung am Stickstoff-Atom (**2b-AlCl₃**) beeinflusst wird.

2. Die Substituenten am Stickstoff-Atom können variiert werden, ohne daß eine signifikante Änderung der Struktur der Fünfringe zu erwarten ist.

3. Sämtliche Ringatome (¹¹B, ¹³C, ¹⁴N, ²⁹Si) und nahezu alle N-Substituenten-Atome (z. B. ¹¹B, ¹³C, ²⁷Al, ²⁹Si, ³¹P, ¹¹⁹Sn) sind der direkten NMR-Messung zugänglich.

¹¹B-NMR: Die $\delta^{11}B$ -Werte ändern sich entsprechend dem bekannten Muster vergleichbarer offenkettiger Verbindungen^{21,23}, wie die Verminderung der Abschirmung der Bor-Atome im Ring in der angegebenen Reihe zeigt (vgl. Tab. 5 und 6).

R(1) = Alkyl (**2b**, **2d**, **2b-2b**, **2c-2c**) > Benzyl (**2e**) > Aryl (**3a**) > H (**2a**) > P(C₆H₅)₂ (**8**) > Sn(CH₃)₃ (**6**) > Si(CH₃)₂ (**4a**, **4a-4a**) > BR₂ (**10a**, **10b**) > CH₃/AlCl₃ (**2b-AlCl₃**).

Der gesamte Verschiebungsbereich umfaßt 16 bis 17 ppm, wobei die Diborylamin-Struktur in **10a** und **b** und die Adduktbildung am Stickstoff in **2b-AlCl₃** den größten Beitrag liefern. Die Zuordnung der ¹¹B-Resonanzen in **10a** und **b** wurden aufgrund der bekannten $\delta^{11}B$ -Werte analoger Diboryl- und Triborylamine²⁴ getroffen.

Tab. 5. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten^{a)} der 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-organo-1,2,5-azasilaborole vom Typ 1–3

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$J^{29}\text{Si}-^{13}\text{C}$ (Hz)]					$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta \chi$
	[h_ν (Hz)]	$\text{C}^{1'}$ C^{1x}	$\text{C}^{2'}$	$\text{C}^{3'}$ $\text{C}^{3'}$	$\text{C}^{4'}$ $\text{C}^{4''}$	$\text{C}^{5'}$ $\text{C}^{5''}$	(ppm)	(ppm)	
1a	48[950] (THF)	–	0.82[116 \pm 2] ^{b)}	155.8 13.77	163.0(br) 23.03[124 \pm 2] ^{b)} 15.21[125 \pm 2] ^{b)}	14.5(br) 11.64[125 \pm 2] ^{b)}	–232	7.2	–
2a	48.5[170] (Neohexan)	–	–1.8[53.7]	151.6[76.0] 13.0	158.5 22.2 14.5	11.8 8.8	–292 ^{c)}	10.0	–
2b	44.8[160]	27.9	–4.0[52.0]	149.3[76.0] 12.7	159.0 22.2 14.2	6.8 8.1	–290	13.6	–
2b-AlCl₃	60.8	22.4	–0.9 –2.3	164.8 14.5	163.3 22.4 14.0	12.3 7.2	–320	25.5	104(²⁷ Al) h_ν = 240 Hz (104.3 MHz, [D_8]Toluol)
2e	46.9[340]	47.4 142.4(1) 128.4(o) 127.7(m) 126.9(p)	–2.7[52.5]	151.1[73.5] 13.1	159.3 22.6 14.6	7.7 8.9	–275	13.8	–
2b-2b	44.0[650]	47.0	–2.2[52.0]	150.5 13.1	159.5 22.6 14.6	7.7 9.2	–280	13.2	–
2c-2c	44.3[1040]	43.7 27.6 34.6	–2.2[52.3]	150.3 13.0	159.5 22.6 14.6	7.7 9.0	–265	12.6	–
3a	47.3[425]	146.1(1) 127.2(o) 129.2(m) 124.4(p)	–2.7[53.4]	152.1[76.3] 13.2	159.2 22.5 14.6	8.5 8.9	–248	15.0	–
3a-3a	45.0[750]	142.2(1) 127.5(o)	–2.7[53.4]	152.0 13.2	159.4 22.6 14.6	8.6 8.8	– ^{d)}	14.0	–
3b	47.5[420]	131.6(1) 143.5 128.9(o) 115.4 119.5(m) 125.8(p)	–2.3[52.9]	153.0 13.4	159.1 22.6 14.6	8.8 8.5	–	–	–

^{a)} In [D_8]Toluol, ca. 20proz.; Referenz-Verbindung jeweils extern. – $\delta^{11}\text{B}$ gegen $(\text{H}_3\text{C}_2)_2\text{O}-\text{BF}_3$; $\delta^{13}\text{C}$ bez. auf $\delta^{13}\text{C}$ von D_3C in [D_8]Toluol = 20.4 rel. zu $(\text{H}_3\text{C})_4\text{Si}$; $\delta^{14}\text{N}$ gegen NO_3^- ; $\delta^{29}\text{Si}$ gegen $(\text{H}_3\text{C})_4\text{Si}$. – Kopplungskonstanten: ± 1 Hz. – ^{b)} $J(^{13}\text{C}^1\text{H})$. – ^{c)} $J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 76.8$ Hz. – ^{d)} Das breite Resonanzsignal ist nicht zu beobachten.

In den sechsgliedrigen Ringen **14a**, **14'a** und **14b** ist die magnetische Abschirmung der ^{11}B -Kerne gegenüber den Fünfringen um ca. 6–7 ppm merklich erhöht und folgt damit einem Trend, der für solche Ringgrößen auch bei anderen Substituenten am Bor-Atom zu finden ist^{21,23)} (vgl. Tab. 7). Da die Röntgenstrukturanalyse von **(12)₂** zeigt, daß die Bindungswinkel am Bor-Atom in den Fünfringen (vgl. Tab. 10) merklich von 120° abweichen, kann dies als Begründung gelten (wenn man annimmt, daß dies auch für die gelösten Verbindungen gilt).

¹³C-NMR: Für die Zuordnung wurden bei den ¹³C-Resonanzen (vgl. Tab. 5–7) mehrere Kriterien benutzt:

1. Bekannte Substituenteneffekte²⁵⁾.
2. ¹H-Gekoppelte ¹³C-NMR-Spektren und selektive ¹H-off-resonance Entkopplung²⁵⁾.
3. Linienbreite der ¹³C-Resonanzen für borgebundene Kohlenstoffe als Folge der partiell relaxierten Kopplungen $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ ^{22,23)}.
4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -Heteronukleare Tripelresonanzexperimente^{22,23)}, z.B. für das Gemisch **7a**, **14a**, **14'a** und für **8**, um $^3J(^{31}\text{PNB}^{13}\text{C})$ zu bestimmen.

Die $^{13}\text{CH}_2(\text{B})$ und $^{13}\text{C}(3)$ -Resonanzen werden mit Variation der N-Substituenten R merklich beeinflusst. Erstere re-

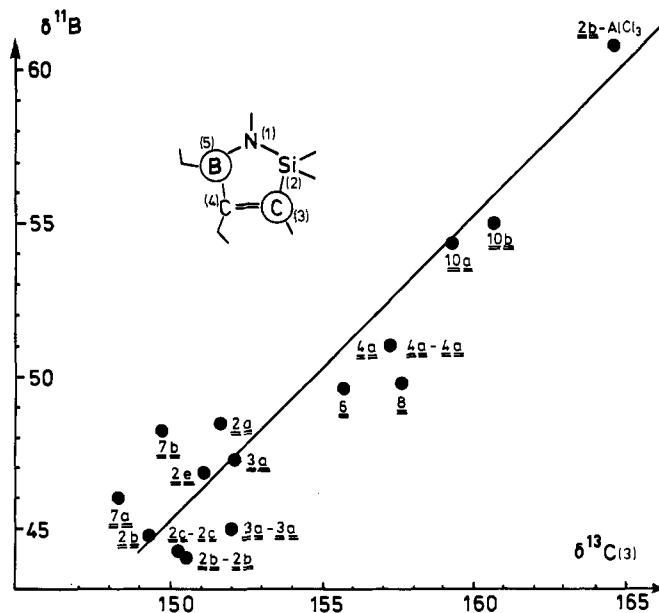


Abb. 1. Korrelation der $\delta^{13}\text{C}(3)$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von den 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborolen **2–4**, **6–8** und **10a, b** sowie von **2b-AlCl₃**

Tab. 6. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der 1-Elemento-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborole^{a)}

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) ($J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz))						$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	$\delta \text{ X}$ (ppm)
	(h_ν (Hz))	C^1 C^1X	C^2	C^3 C^3	C^4 C^4' C^4''	C^5 C^5' C^5''				
1a	51.0(265) (Neohexan)	3.1(56.4)	-0.6(52.8)	157.2(74.8) 13.1	160.6 22.0 14.7	11.6 8.8		-279	15.4(NSiC ₃) ^{h)} 1.9(N ₂ SiC ₂) ⁱ⁾	-
1a-1a	51(570) (Neohexan)	5.2(62.9)	-0.5(53.1)	157.2(76.9) 13.2	160.6 21.6 14.7	11.6 8.7		-275	15.0(NSiC ₃) -7.8(N ₂ SiC ₂)	
6	49.6(290) (Neohexan)	-4.5(385) ^{c)} (9.6) ^{d)}	-0.6(52.7) 13.3	155.7(74.8) 13.3	160.5 22.5 14.7	13.1 9.5		-284	14.4	39.5(¹¹⁹ Sn)
7a	44.8 (Neohexan)	42.7	-2.7(53.3)	148.4 13.1	157.8 22.6 14.6	6.9 9.2		b)	10.1	-
7b	47.4 (Neohexan)	151.1(i) 112.9(o) 129.0(m) 119.0(p)	-3.0(54.0)	149.8(75.1) 13.2	158.0 22.6 14.6	7.7 8.6		b)	11.9	-
8	49.7(760) (THF)	140.6(20.5) ^{e)} 132.8(20.5) ^{e)} 128.6(29.3) ^{e)} 128.4	-1.0(54.0)	157.6(76.3) 13.2	159.2 22.3 14.7	10.0(21) ^{g)} 8.6(3.0) ^{g)}		-276	17.23 ^{e)}	38.1(³¹ P) (C ₆ D ₆)
10a	54.4 60.0(BF ₃) (Neohexan)	16.3 9.3	-0.6(54.0)	159.3(75.4) 13.3	161.9 22.1 14.6	11.9 9.5		-237	14.4	-
10b	55 61(BC ₂ H ₅) (Benzol)	28.3 34.0 23.5	-0.8(54.0)	160.7(74.0) 13.5	161.4 22.5 14.7	11.8 9.2		-241	15.1	
(12)₂	49(600) (THF)		paramagnetisch nicht meßbar							
(13)₂	50(350) (THF)		paramagnetisch nicht meßbar							

^{a)} Wenn nicht anders vermerkt. Messungen in [D₅]Toluol, ca. 20proz. Referenz-Verbindung jeweils extern. — $\delta^{11}\text{B}$ gegen (H₃C)₃O — BF₃; $\delta^{13}\text{C}$ bez. auf $\delta^{13}\text{C}$ von D₃C in [D₅]Toluol = 20.4 rel. zu (H₃C)₄Si; $\delta^{14}\text{N}$ gegen NO₃⁻; $\delta^{27}\text{Al}$ gegen [Al(acac)₃]⁴⁷⁾; $\delta^{29}\text{Si}$ gegen (H₃C)₄Si; $\delta^{31}\text{P}$ gegen H₃PO₄; $\delta^{119}\text{Sn}$ gegen (H₃C)₄Sn; Kopplungskonstanten: ± 1 Hz. — ^{b)} $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}) = 297.0$; $J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 79.3$ Hz. — ^{c)} $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 55.7$; $J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 55.7$; $J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) = 52.7$; $J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si}) = 52.7$; $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ mit $n = 1-3$. — ^{d)} $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$, $J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$. — ^{e)} $J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}(3) = 56.4$ Hz. — ^{f)} $J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}(3) = 52.7$ Hz.

Tab. 7. NMR-Daten ($\delta^1\text{H}$, $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{29}\text{Si}$) der 5,6-Diethyl-1,2,3,6-tetrahydro-3,3,4-trimethyl-1(2)-organo-1,2,3,6-diazasilaborine (**14**)

Nr.	1 (2)- Substituent	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) ($J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz))						$\delta^{15}\text{N}(\text{NH})$ (ppm)	$J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ (Hz)	$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)
			C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6			
<u>14a</u>	CH_3 (2)	38.6	-	43.5	-3.5(56.6)	143.5(72.1) 15.2	154.0 23.5 14.8	10.5 9.2	-234.0	89.5	-2.7 ^{a)}
<u>14'a</u>	CH_3 (1)	38.6	43.2	-	-3.9(56.6)	145.8 15.1	154.0 24.1 14.9	10.5 9.5	-317.0	68.0	-6.4 ^{a)}
<u>14b</u> (oder <u>14'b</u>)	C_6H_5 (2)	39.2	-	149.3(i) 118.2(o) 129.0(m) 120.5(p)	-2.1(57.4)	144.5(74.5) 15.4	154.4 23.5 14.6	10.2 9.2	n.b.		-4.4
a) $J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}(3) = 56.6$ Hz											
$^1\text{H-NMR}$ -Daten - $\delta^1\text{H}$ (ppm) (Multiplizität) in CDCl_3 (Zahl der Protonen)											
			H^1	H^2	H^3	H^4	H^5	H^6			
<u>14b</u> (oder <u>14'b</u>)	C_6H_5 (2)		5.78(s) (1)	7.20(m) (5)	0.48(s) (6)	1.9(s) (3)	2.43(q) (2) 1.1 (3)	1.1(m) (5)			
<u>14a</u> und <u>14'a</u>			keine genaue Zuordnung möglich, da Isomerengemisch								
vorläufige Zuordnung: NH NCH_3 $=\text{CCH}_2$ $=\text{CCH}_3$ BC_2H_5 $=\text{CCCH}_3$ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$											
beobachtet: 3.3(br) 2.63 2.50 2.48 2.15(q) 1.72 1.76 0.8 0.14 0.05 0.05											

flektieren besonders sterische Wechselwirkungen²⁶⁾. Die Änderung der $\delta^{13}\text{C}(3)$ -Werte verläuft parallel zu den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten (vgl. Abb. 1). Da nur R variiert wird, dürften sterische Effekte geringen Einfluß auf die $\delta^{13}\text{C}(3)$ -Werte nehmen. Erfahrungsgemäß werden auch die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte in cyclischen Verbindungen bei konstanter Ringgröße nur wenig von sterischen Verhältnissen betroffen. Die Korrelation in Abb. 1 zeigt darum, daß die magnetische Abschirmung beider Kerne, ^{11}B , $^{13}\text{C}(3)$, in trigonal planarer Umgebung gleichsinnig auf Änderung der π -Elektronendichte anspricht. Dies gilt auch für die Additionsverbindung **2b**- AlCl_3 , in der die π_{BN} -Beziehung entfällt und mit einer verstärkten BC-(pp)- π -Wechselwirkung zu rechnen ist. Gegenüber **2b** sind bei **2b**- AlCl_3 das $^{13}\text{C}(3)$ -Signal (und das ^{11}B -Signal) jeweils um ca. 16 ppm zu höheren Frequenzen verschoben (vgl. Abb. 1).

Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ konnten nur in wenigen Fällen beobachtet werden. Bei 80°C ist die ^{11}B -Quadrupolrelaxation in **2a** hinreichend verlangsamt [$2\pi \cdot J(^{13}\text{C}^{11}\text{B}) \cdot T_{\text{Q}(^{11}\text{B})} > 1$]²⁷⁾, so daß eine Aufspaltung der $^{13}\text{C}(\text{B})$ -Signale erfolgt. Erwartungsgemäß²²⁾ gilt $^1J[^{13}\text{C}(3)^{11}\text{B}] > ^1J[^{13}\text{C}(\text{sp}^3)^{11}\text{B}]$, entsprechend dem größeren s-Charakter im BC(3)-Hybrid-Orbital.

^{14}N -, ^{15}N -NMR: Die Lage der ^{14}N -Resonanzen der Verbindungen vom Typ **2–9** (vgl. Tab. 5, 6) steht in Einklang mit den $\delta^{14}\text{N}$ -Werten vergleichbarer Systeme²⁸⁾. Charakteristische Verschiebungen zu höheren Frequenzen erfahren die ^{14}N -Resonanzen in **10a**, **b**^{24b,c)}, während in **2b**- AlCl_3 , ebenfalls typisch²⁹⁾ die Quartärisierung des Stickstoff-Atoms einen signifikanten Abschirmungsgewinn bedingt. — Die ^{14}N -Resonanzen (NH) in **7a**, **14a** und **14'a** nehmen einen Bereich von >80 ppm ein. Die Werte stehen in Einklang mit $\delta^{14}\text{N}$ -Werten, die früher für ähnliche Verbindungen ermittelt wurden^{28,30)}.

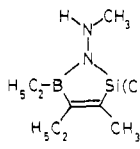
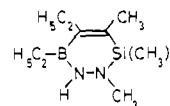
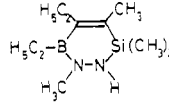
Für die Untersuchung der Mischung aus **7a**, **14**, **14'a** ist die ^{14}N -NMR-Spektroskopie infolge der Linienbreite der ^{14}N -Resonanzen nicht geeignet. ^{15}N -NMR-Spektren der NH-Gruppierungen wurden von dieser Mischung und auch von **2a** über die INEPT-Pulssequenz³¹⁾ aufgenommen. Dies ermöglichte die Bestimmung der $\delta^{15}\text{N}(\text{NH})$ - und $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ -Werte. Die Nachbarschaft des Bor-Atoms zur NH-Gruppe in **14a** (vgl. Tab. 7) bedingt eine merklich verbreiterte ^{15}N -Resonanz^{32a,33)} wie auch in **2a** (vgl. ^{13}C -Resonanzen), wodurch die Zuordnung bei $\delta^{15}\text{N} = -234.0$ [$^1J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 89.5$ Hz] gesichert ist. Die ^{15}NH -Resonanzen für **7a** [$\delta^{15}\text{N} = -297.0$, $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 79.3$ Hz] und **14'a** [$\delta^{15}\text{N} = -317.0$, $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 68.0$ Hz] werden aufgrund der unterschiedlichen Werte $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ zugeordnet.

Die Kopplungskonstante $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 76.8$ Hz in **2a** (vgl. Tab. 5) ist etwas kleiner als in N-Alkylaminoboranen³²⁾, eine Folge des elektropositiven Charakters des Siliciums. Dies gilt auch für **14'a** [$^1J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 68.0$ Hz], während $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ in **14a** [$^1J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 89.5$ Hz] (vgl. Tab. 7) und in **7a** [$^1J(^{15}\text{N}^1\text{H}) = 79.3$ Hz] im erwarteten Bereich auftreten^{32,34)} (vgl. Tab. 6).

^{29}Si -NMR: Die Aufnahmen der ^{29}Si -NMR-Spektren (vgl. Tab. 5–7) gelingen rasch nur mit Hilfe der INEPT³⁵⁾- oder DEPT³⁶⁾-Pulssequenzen. Die ^{29}Si -Resonanzen sind merklich verbreitert infolge nicht aufgelöster Kopplungen $^1J(^{29}\text{Si}^{14}\text{N})$

und/oder $^2J(^{29}\text{Si}^{11}\text{B})$. Die beiden unterschiedlichen ^{29}Si -Resonanzsignale in **4a** und **4a–4a** lassen sich aufgrund der typischen $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte eindeutig zuordnen.

Die $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte der ungesättigten C_2BNSi -Fünfringe finden sich in einem kleinen Bereich ($\delta^{29}\text{Si} + 10$ bis $+17.5$). Es bestehen keine offensichtlichen Korrelationen zwischen $\delta^{29}\text{Si}$ und $\delta^{11}\text{B}$ oder $\delta^{14}\text{N}$. Bemerkenswert ist die im Vergleich zu **7a** (vgl. Tab. 6, 7) und den anderen Fünfringen erhöhte Abschirmung der ^{29}Si -Kerne in den beiden sechsgliedrigen Ringen **14a** und **14'a** ($\delta^{29}\text{Si} = -2.7$ und -6.4) (vgl. auch die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte sowie die Ergebnisse der GC-Trennung im Exp. Teil).

	2a	14a	14'a
			
$\delta^{11}\text{B}$	44.8	38.6	38.6
$\delta^{13}\text{C}(\text{sp}^2)$ C3	148.4	C4 143.6	C4 145.8
$\delta^{15}\text{N}(\text{NH})$	-297	-234	-317
$J(\text{NH})$	79.3 Hz	89.5 Hz	68.0 Hz
$\delta^{29}\text{Si}$	+10.1	-2.7	-6.4

Die Kopplungskonstanten $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})|$ ³⁷⁾ sind von Bedeutung im Hinblick auf die Diskussion der Struktur der Ringe. Die Konstanz der Werte für die Fünfringe zeigt den geringen Einfluß der Substituenten R auf die Ringstruktur. Strukturbedingt sind auch die relativ kleinen exocyclischen Kopplungskonstanten $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})|$; vgl. z.B. die Werte für die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - (56.4 Hz) und die $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe (52.7 Hz) in **4a** sowie für die Sechsringe **14a**, **14'a** (je 56.6 Hz) und die größeren Werte $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}(3))| = 73.5–76.9$ Hz (vgl. Tab. 5 und 6) innerhalb der Fünfringe oder $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}(4))| = 72–74.5$ Hz (vgl. Tab. 7) innerhalb der Sechsringe.

^{27}Al -NMR: Die Lage der ^{27}Al -Resonanz von **2b**- AlCl_3 ($\delta^{27}\text{Al} = 104.0$, $h_{1/2} = 240$ Hz bei $B_0 = 9.4$ T) entspricht vergleichbaren Werten für Aluminium der KZ = 4^{29,38)}.

^{31}P -NMR: Die ^{31}P -Resonanz von **8** findet man bei 38.1 ppm. — Bemerkenswert sind die Kopplungskonstanten $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ in **8**, wobei hier gilt $|^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})_{\text{cis}}| \gg |^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})_{\text{trans}}|$. Ein ähnlicher Unterschied findet sich für $^3J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ in den (Z,E)-Isomeren von 1-Propenyldiphenylphosphan³⁹⁾.

^{119}Sn -NMR: Für die Aufnahme des ^{119}Sn -NMR-Spektrums von **6** wurde ^1H -gated entkoppelt, um den NOE [$\gamma(^{119}\text{Sn}) < 0$] zu unterdrücken. Die ^{119}Sn -Resonanz von **6** ist verbreitert infolge scalarer Kopplungen $^1J(^{119}\text{Sn}^{14}\text{N})$ und $^2J(^{119}\text{Sn}^{11}\text{B})$. Der $\delta^{119}\text{Sn}$ -Wert liegt im Erwartungsbereich⁴⁰⁾ für (Stannylamino)borane⁴¹⁾.

Röntgenstrukturanalyse von (12)₂

Die Röntgenstrukturanalyse der dimeren Verbindung (12)₂ (vgl. Abb. 2) ergab, daß jeweils zwei 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborolyl-Reste endständig (t) und brückenständig (μ)

an die beiden Eisen-Atome gebunden sind. Bis- μ -(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborol-1-yl)-bis(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborol-1-yl)dicobalt (13_2) ist aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse¹²⁾ isostrukturell zu (12_2).

Die experimentellen Angaben zur Molekülstruktur der aus Pentan bei -78°C gewonnenen Fe-Verbindung (12_2) findet man in Tab. 8.

Tab. 8. Daten zur Kristallstrukturanalyse von (12_2)

Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{76}\text{B}_4\text{Fe}_2\text{N}_4\text{Si}_4$, Molmasse 832.26
 Kristallgröße $0.45 \times 0.30 \times 0.18$ mm, Farbe grün
 $a = 1254.0$ (3), $b = 1647.9$ (3), $c = 1291.4$ (4) pm; $\beta = 112.44$ (2) $^\circ$
 $V = 24667$ (9) $\cdot 10^9$ pm³, $d_x = 1.12$ gcm⁻³, Raumgruppe $P2_1/c$ (No 14), $Z = 2$
 $\mu(\text{Mo-K}\alpha, \text{Graphitmonochromator}) = 7.15$ cm⁻¹, $\lambda = 71.069$ pm, $T = 25^\circ\text{C}$, $F_{000} = 888$
 Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer, 2θ : ω -96 Step-scan-Meßmethode mit variabler scan-Geschwindigkeit von $1-30^\circ/\text{min}$ (Minimum bei $I \leq 150$ counts/s, Maximum bei $I \geq 2500$ counts/s), Meßzeit Peak/Untergrund = 1/0.2.
 Datensatz: Ausgewertet mit Profiling nach einem erlernten Profil⁴²⁾; unabhängige Reflexe 3195 ($3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$), davon beobachtet 2378 [$F_0 \geq 3.5 \sigma(F_0)$]
 Lösung mit direkten Methoden, Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode und Darstellung: SHELXTL-Programmsystem⁴³⁾ auf NOVA 3/12-Rechner von Data General
 $R = 0.057$, $R_w = 0.059$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00081 \cdot F^2$, max. Restelektronendichte 0.48 e/pm³ $\cdot 10^6$

Tab. 9. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von (12_2)

Atom	x/a	y/b	z/c	U
Fe(1)	4220(1)	5232(1)	422(1)	56(1) ^a
N(1)	3193(4)	5570(3)	1105(3)	58(2) ^a
Si(1)	3420(2)	5547(1)	2514(1)	69(1) ^a
C(11)	4763(6)	6066(5)	3407(5)	108(4) ^a
C(12)	3383(8)	4503(5)	3039(7)	119(5) ^a
C(13)	2129(5)	5109(4)	2431(5)	70(3) ^a
C(14)	1799(7)	6354(5)	3421(6)	113(4) ^a
C(15)	1522(5)	6282(4)	1350(5)	75(3) ^a
C(16)	412(6)	6773(6)	946(7)	106(4) ^a
C(17)	661(9)	7666(5)	996(7)	149(6) ^a
B(1)	2118(6)	5971(5)	554(6)	69(3) ^a
C(18)	1521(7)	6073(6)	-772(6)	108(4) ^a
C(19)	595(9)	5488(7)	-1343(7)	163(6) ^a
N(2)	5943(4)	5478(3)	919(3)	53(2) ^a
Si(2)	6362(1)	6495(1)	894(1)	58(1) ^a
C(21)	5192(6)	7215(4)	832(6)	93(4) ^a
C(22)	6881(6)	6696(4)	-256(5)	89(3) ^a
C(23)	7548(5)	6510(4)	2264(4)	63(2) ^a
C(24)	8326(6)	7220(5)	2764(6)	99(4) ^a
C(25)	7656(4)	5775(4)	2738(4)	67(2) ^a
C(26)	8596(6)	5559(6)	3881(6)	100(4) ^a
C(27)	8199(7)	5728(5)	4836(5)	110(4) ^a
B(2)	6710(6)	5161(4)	2020(5)	66(3) ^a
C(28)	6353(15)	4319(9)	2339(13)	89(5)
C(29)	6090(13)	3626(9)	1998(12)	99(4)
C(28a)	6919(17)	4269(10)	2586(15)	105(6)
C(29a)	6490(20)	3912(14)	3338(19)	174(8)

^a Äquivalente isotrope U, berechnet als ein Drittel des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 10. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (12_2)

Bindungslängen (pm)	Bindungswinkel ($^\circ$)
Fe(1) - N(1)	189.8(5)
Fe(1) - N(2)	203.7(4)
Fe(1) - Fe(1a)	268.3(2)
Fe(1) - N(2a)	203.2(4)
N(1) - Si(1)	172.9(5)
N(1) - B(1)	141.8(8)
Si(1) - C(11)	184.0(7)
Si(1) - C(12)	185.1(8)
Si(1) - C(13)	182.6(7)
C(13) - C(15)	133.7(8)
C(15) - B(1)	156.8(11)
B(1) - C(18)	159.0(9)
N(2) - Si(2)	175.6(4)
N(2) - B(2)	146.9(7)
Si(2) - C(21)	185.9(8)
Si(2) - C(22)	186.3(9)
Si(2) - C(23)	181.9(5)
C(23) - C(25)	133.7(8)
C(25) - B(2)	155.9(8)
N(1) - Fe(1) - N(2)	128.1(2)
N(2) - Fe(1) - N(2a)	97.5(1)
Fe(1) - N(1) - Si(1)	127.9(2)
Fe(1) - N(1) - B(1)	125.6(4)
Si(1) - N(1) - B(1)	106.2(4)
N(1) - Si(1) - C(13)	98.2(3)
Si(1) - C(13) - C(15)	107.7(5)
C(13) - C(15) - B(1)	113.1(5)
N(1) - B(1) - C(15)	114.8(5)
Fe(1) - N(2) - Si(2)	118.0(2)
Fe(1) - N(2) - B(2)	116.9(4)
Si(2) - N(2) - B(2)	105.5(3)
Fe(1) - N(2) - Fe(1a)	82.5(1)
Si(2) - N(2) - Fe(1a)	117.6(2)
B(2) - N(2) - Fe(1a)	115.7(4)
N(2) - Si(2) - C(23)	97.6(2)
Si(2) - C(23) - C(25)	109.5(4)
C(23) - C(25) - B(2)	113.1(4)
N(2) - B(2) - C(25)	114.1(5)

Die Molekülstruktur und das Numerierungsschema findet man in Abb. 2. Die darin nicht gekennzeichneten Atome der zweiten Hälfte des Moleküls werden in Tab. 10 mit Zusatz a bezeichnet. Die beiden Ethylgruppen C(28), C(29) und C(28a), C(29a) sind fehlgeordnet und wurden in zwei Orientierungen mit jeweils halben Besetzungsfaktoren isotrop und ohne Wasserstoffatome in die Verfeinerung einbezogen. Alle übrigen Lager der Wasserstoffatome sind als starre Gruppe mit C-H-Abstand 96 pm und H-C-H-Winkel 109.5° berechnet und verfeinert. Die Wasserstoffatome an den C-Atomen C(11), C(12), C(14), C(17), C(19) mit $U = 201$ (10) pm² $\cdot 10^{-1}$ und C(16), C(18) mit $U = 125$ (12) pm² $\cdot 10^{-1}$ sowie

Die Atomkoordinaten und die isotropen bzw. äquivalenten Temperaturparameter von (12_2) enthält Tab. 9, ausgewählte Bindungslängen und -winkel Tab. 10.

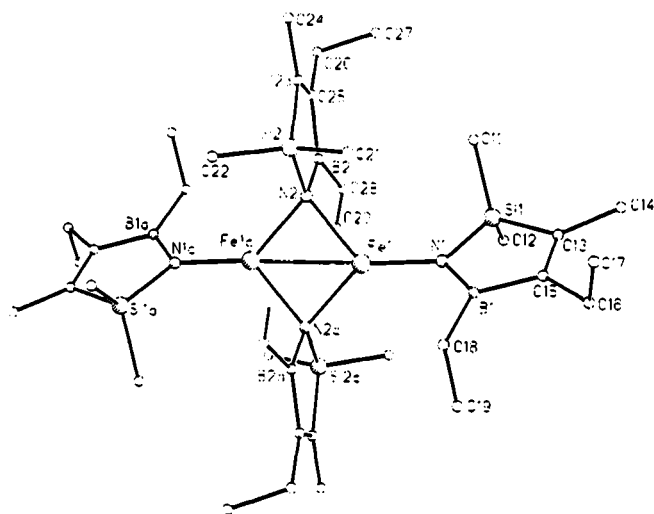


Abb. 2. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von dimerem Bis- μ -(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborol-1-yl)-bis(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborol-1-yl)dieisen [(12_2)]

C(21), C(22), C(24), C(27) mit $U = 122(7) \text{ pm}^2 \cdot 10^{-1}$ und an C(26) mit $U = 95(13) \text{ pm}^2 \cdot 10^{-1}$ erhielten gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren.

Das Zentrum der Verbindung (**12**)₂ besteht aus einem FeNFeN-Ring, in dem vierfach koordinierte N-Atome von zwei C₂BNSi-Ringen die Fe-Atome überbrücken; diese wiederum haben zwei terminal gebundene C₂BNSi-Ringe, deren N-Atom dreifach koordiniert ist. Durch das Inversionszentrum in der Ringmitte bei (1/2, 1/2, 0) ergibt sich ein ebener FeNFeN-Ring, auf dem die verbrückend gebundenen Ringe senkrecht stehen. Die terminal gebundenen Ringe bilden mit dem FeNFeN-Ring einen Winkel von 50,6° und haben, durch das Inversionszentrum bedingt, entgegengesetzten Drehsinn.

Die terminal und verbrückend gebundenen C₂BNSi-Ringe sind nahezu planar und besitzen innerhalb einer Signifikanzgrenze der dreifachen Standardabweichung gleiche Abstände und Winkel. Der FeNFe-Winkel beträgt 82,5°, der NFeN-Winkel 97,5°, der Fe...Fe-Abstand 2,68 Å und der N...N-Abstand 3,06 Å. Die Verzerrung des FeNFeN-Rings zu einer Raute deutet auf eine mögliche Fe-Fe-Wechselwirkung hin. — Über die Geometrie ähnlicher, jedoch in den Einzelheiten mit (**12**)₂ sicher nicht vergleichbarer (CrN)₂-^{44a}) und (RhP)₂-^{44b})-Vierring-Verbindungen ist inzwischen berichtet worden.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden unter striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Die Bestimmungen der C-, H-, B-, N- und Si-Werte erfolgten bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Geräte: IR: Perkin-Elmer 297. — Massenspektren⁴⁵: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5 zur Bestimmung der Molmassen der flüssigen und festen Proben. — ¹H-NMR-Spektren⁴⁶: Varian EM 360 A, Bruker WP 80 oder AM 200. — ¹¹B-NMR-Spektren⁴⁶: Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (32,1 MHz), (H₃C)₂O-BF₃ als externer Standard. — ¹³C-NMR-Spektren: Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (25,2 MHz)⁴⁶ und Bruker WP 200 (50,3 MHz). — ¹⁴N-NMR-(14,5 MHz)- und ²⁹Si-NMR-(39,8 MHz)-Spektren: Bruker WP 200. — ²⁷Al-NMR-Spektren^{46,47}: Bruker WH 400 (104,3 MHz). — ³¹P-NMR-Spektren⁴⁶: Bruker WP 80 FT (32,4 MHz).

Edukte: Natrium-triethyl-1-propinylborat (**A**)⁸, (Z)-3-(Diethylboryl)-2-(trimethylsilyl)-2-penten (**B**)¹⁰, **1a**²¹, **1b**²¹ und **2b**²¹ stellte man nach Literaturangaben her. — Verwendet wurden Octylamin (Fluka), Benzylamin (Bayer), Anilin, 1,2-Diaminoethan, 1,6-Diaminohexan, 1,2-Diaminobenzol (E. Merck) und 1,4-Diaminobenzol (Schuchardt). Die flüchtigen Amine destillierte man, die festen Diamine wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. — Außerdem bezog man Chlordiphenylphosphan, Chlortrimethylgerman, Eisen(II)-chlorid (Ventron), Chlordiphenylarsan, Chlortriphenylgerman (Strem), Chlortrimethylsilan (Bayer), Chlortrimethylstannan (Aldrich) und Cobalt(II)-chlorid (Degussa). — Sämtliche Edukte machte man vor Gebrauch luftfrei und bewahrte sie unter Argon als Schutzgas auf.

Verbesserte Herstellung und zusätzliche Kennzeichnung der nach Literaturangaben gewonnenen Edukte:

(Z)-3-(Diethylboryl)-2-(trimethylsilyl)-2-penten (**B**): 490 g (3,1 mol) Natrium-triethyl-1-propinylborat (**A**) und 342 g (3,2 mol)

(CH₃)₃SiCl liefern 401 g (62%) reines (¹H-NMR)¹⁰ **B** mit Sdp. 45°C/0,001 Torr. — δ¹¹B (Neohexan) = 80. — δ²⁹Si (CDCl₃) = -6,11.

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-natrio-1,2,5-azoniasilaboratol (**C**)^{2a}: Zu 33,0 g (0,85 mol) NaNH₂ in 500 ml THF läßt man bei 0°C in 1,5 h 160 g (0,76 mol) **B**¹⁰ tropfen, rührt noch ca. 1 h bei 0°C, entfernt dann das Kühlbad und erwärmt langsam. Bei 25–65°C werden 16,2 l (95%) Methan (MS) frei. Von wenig Ungelöstem wird abfiltriert und bei 12 Torr eingeeengt. Nach Trocknen (Bad: 60°C/0,001 Torr) erhält man 171,6 g (97%) **C**¹ vom Schmp. >120°C (Zers.). — ¹H-NMR (80 MHz, [D₈]THF): δ = 1,93 (q, *J* = 7,5 Hz, 2H), 1,47 (s, 3H), [0,72 (t, *J* = 7,5 Hz), 0,52 (t, *J* = 7,2 Hz), 9H], [-0,10 (m), -0,17 (s), 10H], -1,34 (s, 1H). — ¹¹B-NMR (32,1 MHz, THF): δ = -2,3 (*h*_{1/2} = 65 Hz). — ¹³C-NMR (75,5 MHz, [D₈]THF): δ = 129,1 (C³), 183,1 (C⁴), 2,37 (C², *J*_{SiC} = 47,8 Hz), 14,13 (C³), 24,15 (C⁴), 12,96 (C⁴), 20,1 (C⁵), 11,58 (C⁵). — ¹⁴N-NMR (THF, C₆D₆): δ = -350 ± 15. — ²³Na-NMR (THF, C₆D₆): δ = ca. ± 0 (Null) (*h*_{1/2} = 1200 Hz). — ²⁹Si-NMR ([D₈]THF): δ = 7,96.

C₁₁H₂₅BNNaSi (233,2)

Ber. C 56,65 H 10,81 B 4,64 N 6,01 Na 9,86 Si 12,04

Gef. C 56,78 H 10,43 B 4,61 N 6,08 Na 9,80 Si 12,11

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-natrio-1,2,5-azasilaborol (**1a**)^{2a}: 111,1 g (476 mmol) **C**¹ erhitzt man in 400 ml Mesitylen auf 100–130°C, wobei in ca. 4 h 9,94 l (94%) Ethan frei werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 96 g (99%) beigefarbenes **1a** mit Schmp. 154–156°C. — MS (70 eV, 150°C Verdampfungstemperatur): *m/z* 429 (2 × **1a** + Na), 377, 226 (**1a** + Na). — ¹H-NMR (80 MHz, [D₈]THF): δ = 2,07 (q, 2H), 1,64 (s, 3H), [0,85 (m), 0,75 (t), 8H], -0,13 (s, 6H). — ¹¹B-NMR (THF): δ = 48 (*h*_{1/2} = 950 Hz). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 155,8 (C³), 163,0 (C⁴), 0,82 (C²), 13,8 (C³), 23,0 (C⁴), 15,2 (C⁴), 14,5 (C⁵), 11,6 (C⁵). — ¹⁴N-NMR (C₆D₆): δ = -232 ± 4. — ²³Na-NMR (C₆D₆): δ = ca. ± 0 (NaCl) (*h*_{1/2} ca. 2000 Hz). — ²⁹Si-NMR ([D₈]Toluol): δ = 7,2.

C₉H₁₉BNNaSi (203,2)

Ber. C 53,20 H 9,45 B 5,31 N 6,89 Na 11,31 Si 13,82

Gef. C 53,22 H 9,46 B 5,26 N 6,85 Na 11,32 Si 13,88

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaborol (**2b**)^{2a}: Aus 85,4 g (420 mmol) **1a** und 61,4 g (433 mmol) CH₃I in 400 ml THF erhält man nach 3 h Rückflußkochen und Aufarbeiten 75,1 g (92%) **2b** vom Sdp. 32°C/0,01 Torr. — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 2,72 (s, 3H), 2,25 (q, 2H), 1,78 (s, 3H), [1,0 (m), 0,93 (t), 8H], 0,14 (s, 6H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 149,9 (C³), 159,1 (C⁴), 28,3 (C¹), -3,63 (C²), 12,97 (C³), 22,35 (C⁴), 14,34 (C⁴), 6,5 (C⁵), 8,21 (C⁵). — ¹⁴N-NMR (C₆D₆): δ = -290 (*h*_{1/2} = 350 Hz). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 13,6.

C₁₀H₂₂BNSi (195,2)

Ber. C 61,53 H 11,38 B 5,53 N 7,17 Si 14,40

Gef. C 61,49 H 11,36 B 5,42 N 7,22 Si 14,31

2b-AlCl₃ aus **2b** mit AlCl₃: Zu 2,37 g (17,8 mmol) AlCl₃ in 20 ml Pentan tropft man bei -20°C in ca. 40 min eine Lösung von 3,47 g (17,8 mmol) **2b** in 10 ml Pentan. Nach ca. 2 h Rühren bei -10°C wird bei 14 Torr eingeeengt und i. Hochvak. (0,001 Torr) getrocknet (ca. -10°C): 5,09 g (87%) beigefarbenes, feinpulvriges **2b**-AlCl₃, das beim Erwärmen auf ca. 20°C zerfließt. ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ²⁷Al- und ²⁹Si-NMR s. Tab. 3 und 5.

C₁₀H₂₂AlBCl₃NSi (328,6)

Ber. C 36,55 H 6,81 Al 8,21 B 3,29

Gef. C 36,11 H 6,78 Al 8,24 B 3,20

4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-1-kalio-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azoniasilaboratol (**C**)²: 6,9 g (33 mmol) **B**¹⁰ tropft man in 30 min bei 0°C zu

Tab. 11. 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborolyl-Element-Verbindungen **2a**, **4**–**6** und **8**–(**13**)₂ aus **1a** mit Monochlor-Element-Verbindungen

Edukte				Bedingungen		Produkte										
<u>1a</u>	CIEI			in (C ₂ H ₅) ₂ O		NaCl	Mono-(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborolyl)-Verbindungen									
g	mmol	g	mmol	ml	h	g	Nr.	g	Sdp(°C/Torr)	[Schmp.(°C)]	E-Formel	Elementaranalysen				
						(%)		(%)			(Molmasse)	Ber. C	H	B	N	Si
												Gef. C	H	B	N	Si
4.2	21	0.15	20	80	4	1.16 (100)	<u>2a</u>	2.86 (80)	ca.30/0.001		C ₉ H ₂₀ BN ₂ Si (181.2)	59.66	11.12	5.97	7.73	15.50
												59.77	11.15	5.83	7.59	15.66
5.36	26.4	2.92	27	40	2.5	1.4 (92)	<u>4a</u>	6.25 (93.5)	35–40/0.001		C ₁₂ H ₂₈ BN ₂ Si ₂ (253.4)	56.87	11.13	4.26	5.52	22.18
												56.73	10.79	4.30	5.46	22.30
3.71	18	2.77	18	50	4	1.11 (106)	<u>5a</u>	4.88 (90)	40/0.001		C ₁₂ H ₂₈ BClN ₂ Si (297.9)	48.37	9.47	3.63	4.70	9.43
												48.11	9.41	3.70	4.63	9.60
2.91	14	4.86	14	150	3	1.01	<u>5b</u>	6.10 (90)	[94] als Rückstand		C ₁₇ H ₃₄ BClN ₂ Si (485.4)	66.81	7.07	2.22	2.89	5.79
				Aufnehmen in Pentan								66.76	7.06	2.31	3.10	5.89
7.6	37.4	7.53	37.8	60	3	4.2	<u>6</u>	9.69 (75.4)	60/0.001		C ₁₂ H ₂₈ BN ₂ SiSn (343.9)	41.90	8.20	3.14	4.07	8.17
												41.69	8.27	3.01	3.99	8.33
5.99	29.5	6.51	29.5	50	3	n.b.	<u>8</u>	9.5 (83)	viskoses Produkt		C ₂₁ H ₂₉ BN ₂ PSi (365.3)	69.04	7.99	2.96	3.83	7.69
												69.14	7.98	2.90	3.72	7.80
2.64	13	3.44	13	70	4	0.75 (99)	<u>9</u>	4.98 (94)	viskoses Produkt		C ₂₁ H ₂₉ AsN ₂ Si (409.3)	61.62	7.13	2.64	3.42	6.87
												61.50	7.11	2.58	3.60	6.93
4.80	24	2.54	24	50	3	1.5	<u>10a</u>	4.8 (82)	50–55/0.001		C ₁₃ H ₂₉ B ₂ N ₂ Si (249.1)	62.67	11.72	8.67	5.62	11.28
												62.11	11.50	8.70	5.75	11.94
4.12	20	3.19	20	50	3	1.4	<u>10b</u>	5.01 (83)	Subl. 60–80/0.001 [51]		C ₁₇ H ₃₃ B ₂ N ₂ Si (301.2)	67.80	11.06	7.17	4.65	9.33
												67.61	10.99	7.27	4.60	9.53

Tab. 12. Bis- und Tris(4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborolyl)-Element-Verbindungen aus **1a** mit Di- und Tri-(Tetra)chlor-Element-Verbindungen

Edukte				Bedingungen		Produkte										
<u>1a</u>	CIEI			in (C ₂ H ₅) ₂ O		NaCl	Bis- und Tris(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborolyl)-Verbindungen									
g	mmol	g	mmol	ml	h	g	Nr.	g	Sdp(°C/Torr)	E-Formel	Elementaranalysen					
						(%)		(%)	[Schmp.(°C)]	(Molmasse)	Ber. C	H	B	N	Si	
											Gef. C	H	B	N	Si	
6.35	31.3	Cl ₂ Si(CH ₃) ₂ 2.02	15.5	20	3	1.72 (100)	<u>4a–4a</u>	5.7 (88)	[47.6]	C ₂₀ H ₄₄ B ₂ N ₂ Si ₃ (418.5)	57.40 57.55	10.61 10.30	5.16 5.09	6.69 6.71	20.14 20.13	
7.3	36	Cl ₃ SiCH ₃ 1.79	12	110	THF 7	2.22 (100)	<u>4a–4a–4a</u>	6.5 (93)	–	C ₂₈ H ₆₀ B ₃ N ₃ Si ₄ (583.6)	a)					
7.35	36	Cl ₄ Si 2.05	12	170	THF 7	2.21 (100)	<u>4b–4b–4b</u>	6.9 (96)	–	C ₂₇ H ₅₇ B ₃ ClN ₃ Si ₄ (604.0)	a)					
11.45	56	Cl ₃ Al 7.62	57	60	3.5	3.27	(C ₂ H ₅) ₂ O– <u>11a</u> (<u>11a</u>) ₂	19.1	b) [188–9] (Zers.)	C ₁₃ H ₂₉ AlBCl ₂ N ₂ Si (352.2) C ₁₈ H ₃₈ Al ₂ B ₂ Cl ₄ N ₂ Si ₂ (556.1)	44.32 43.88	8.29 8.78	3.07 3.10	3.98 3.90	7.98 7.82	
2.5	12.3	FeCl ₂ 0.792	6.2	70	3 Aufnehmen in Pentan	n.b.	(<u>12</u>) ₂	1.7 (65)	[161.5–162] (Zers.) aus Pentan	C ₃₆ H ₇₆ B ₄ FeN ₄ Si ₄ (832.3)	51.95 51.68	9.20 9.56	5.19 5.08	6.73 6.64	13.49 13.46	
											Ber. Fe 13.43 Gef. Fe 13.49					
2.7	13	CoCl ₂ 0.9	7	60	3 mit Pentan versetzen	1.4	(<u>13</u>) ₂	1.5 (52)	[179–180] aus Pentan	C ₃₆ H ₇₆ B ₄ CoN ₄ Si ₄ (838.5)	51.59 51.54	9.14 9.11	5.15 5.06	6.68 6.74	13.40 13.41	
											Ber. Co 14.05 Gef. Co 14.11					

a) Massenspektrometrisch identifizierte Verbindung im Gemisch.

b) Beim Sublimieren von (C₂H₅)₂O–11a (ca. 130°C/0.001 Torr) erhält man das etherfreie (11a)₂ vom Schmp. 188–189°C (Zers.).

1.9 g (35 mmol) KNH₂ in 60 ml THF und läßt weitere 30 min unter Kühlen rühren. Nach Entfernen des Kühlbads entweichen bei ≥ 8 bis ca. 25°C 733 ml (100%) reines Methan (MS). Nach Abfiltrieren von wenig Ungelöstem wird bei 14 Torr eingengt und getrocknet (Bad: 40–50°C/0.001 Torr). Man erhält 7.7 g (94%) beigefarbenes

Produkt vom Schmp. 76°C; sehr gut löslich in THF, wenig löslich in Arenen. — ¹H-NMR (60 MHz, [D₈]THF): δ = 2.0 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 1.52 (s, 3H), 0.65 (m, 9H), –0.1 (q, 4H), –0.1 (s, 6H), –1.45 (s, 1H). — ¹¹B-NMR (32.1 MHz, THF): δ = –2.8 (h_{1/2} = 80 Hz). — ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF): δ = 129.1 (C³), 183.1

(C⁴), 2.78 (C², $J_{\text{SiC}} = 47.8$ Hz), 13.0 (C³), 24.2 (C⁴), 14.3 (C⁴), 20.1 (C⁵), 11.8 (C⁵). — ¹⁴N-NMR (THF, C₆D₆): $\delta = -340 \pm 15$. — ²⁹Si-NMR ([D₈]THF): $\delta = 3.49$.

C₁₁H₂₅BKNSi (249.3)

Ber. C 52.99 H 10.11 B 4.33 K 15.68 N 5.62 Si 11.27

Gef. C 53.30 H 9.82 B 4.21 K 15.25 N 5.73 Si 11.37

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1-kalio-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborol (1b): Beim Erhitzen von 2.3 g (9.0 mmol) C² auf 120–140°C erhält man in 3 h nach Abspalten von 207 Nml (100%) Ethan (MS) 2.0 g (100%) beigefarbenes 1b mit Schmp. 262°C (Zers.). — IR (THF): 1550 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (60 MHz, [D₈]THF): $\delta = 2.10$ (q, 2H), 1.67 (s, 3H), 0.93 (m, 8H), -0.12 (s, 6H). — ¹¹B-NMR ([D₈]THF): $\delta = 46.3$ ($h_{1/2} = 960$ Hz). — ¹³C-NMR ([D₈]THF): $\delta = 153.7$ (C³), 164.3 (C⁴), 0.52 (C²), 13.5 (C³), 23.2 (C⁴), 15.1 (C⁴), 14.3 (C⁵), 11.85 (C⁵). — ²⁹Si-NMR ([D₈]THF): $\delta = 4.36$.

C₉H₁₉BKNSi (219.3)

Ber. C 49.29 H 8.73 B 4.93 K 17.83 N 6.39 Si 12.81

Gef. C 49.41 H 8.63 B 4.89 K 17.84 N 6.36 Si 12.76

Substitutionen am N-Atom von 1a

2a, 4a–6 und 8–(13)₂ aus 1a mit Elektrophilen (vgl. Tab. 11 und 12)

Allgemeine Arbeitsweise: Die Etherlösungen äquimolarer Mengen von 1a und Elektrophil (vgl. Tab. 11) werden bei ca. 20°C vereinigt und 4–5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren von NaCl (meist verunreinigt) engt man bei ca. 12 Torr ein und gewinnt viskose Rückstände, die bei ca. 0.001 Torr destilliert bzw. aus Pentan (oder Heptan) umkristallisiert werden (vgl. Tab. 11 und 12).

Diethylether-Dichlor (4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborol-1-yl)aluminium (Et₂O-11a) und dimeres Dichlor (4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborol-1-yl)aluminium (11a)₂: Herstellung s. Tab. 12. Et₂O-11a: EI-MS (70 eV): m/z 351 (M⁺, 14% rel. Int.), 336 (14), 322 (31), 277 (29), 262 (52), 248 (76), 166 (47), 152 (69), 112 (100). — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 3.63$ (q, 4H), 2.41 (q, 2H), 1.88 (s, 3H), 1.24 (br, 5H), 1.06 (t, 3H), 0.75 (t, 6H), 0.39 (s, 6H). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 49.6$ ($h_{1/2} = 450$ Hz). — ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 69.3$ (OCH₂CH₃), 13.0 (OCH₂CH₃), 159.2 (C³), 160.2 (C⁴), -0.5 (C², $J_{\text{SiC}} = 54$ Hz), 13.6 (C³), 22.3 (C⁴), 14.9 (C⁴), 13.7 (C⁵), 9.0 (C⁵). — ²⁷Al-NMR (C₆D₆): $\delta = 100.6$ ($h_{1/2} = 1000$ Hz).

(11a)₂: MS s. Tab. 2. — ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): $\delta = 2.26$ (q, 2H), 1.81 (q, 2H), 1.62 (s, 3H), 1.06 (t, 3H), 0.91 (t, 3H), 0.59 (s, 6H). — ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 60.0$ ($h_{1/2} = 900$ Hz). — ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 165.0$ (C³), 165 (C⁴), 2.6 (C², $J_{\text{SiC}} = 57$ Hz), 14.1 (C³), 22.2 (C⁴), 14.0 (C⁴), 17.1 (C⁵), 7.9 (C⁵). — ²⁷Al-NMR (C₆D₆): $\delta = 103.4$ ($h_{1/2} = 500$ Hz).

(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborol-1-yl)-ethylaluminium-Verbindungen 11b, 11b–11b und 11b–11b–11b: Eine Lösung von 2.29 g (19 mmol) Chlordiethylaluminium in 10 ml Diethylether (bei -78°C vereinigt) tropft man in ca. 25 min zur Suspension von 3.77 g (19 mmol) 1a in 30 ml Diethylether. Von NaCl wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und 6 h bei 0.001 Torr getrocknet. — MS: 11b: m/z 236 (B₁, M⁺ - 29); 11b–11b: 387 (B₂, M⁻ - 29); 11b–11b–11b: 567 (B₃, M⁻ - 29). — Nach mehrtägigem Stehenlassen des Gemischs bei ca. 20°C bilden sich Kristalle von 11b–11b (MS: Gef. m/z 387).

Reaktionen der 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole 2 mit Hydrogenchlorid

2a und HCl (1:1): Nach ca. 20 h Rühren äquimolarer Mengen 2a und HCl in Diethylether bei ca. 20°C filtriert man vom Feststoff [0.11 g (13%) NH₄Cl; Gef. Cl 65.1, Ber. Cl 66.4] ab, engt das Filtrat

bei 12 Torr ein und erhält nach Trocknen bei 0.001 Torr 1.92 g (60%) reines 5-Chlor-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azoniasilaboratol (E) (Gef. Cl 15.8; $\delta^{11}\text{B} = 6.8$).

2a und HCl (1:5): Nach 18 h Rühren in Diethylether bei ca. 20°C erhält man aus 2.56 g (14 mmol) 2a und ca. 76 mmol HCl nach Filtrieren 0.61 g (81%) [NH₄]Cl (Gef. Cl 66.8, Ber. Cl 66.3). Der Ether wird bei 14 Torr verdampft. Bei 0.001 Torr gewinnt man ein farblos-klares Gemisch von Chlor[2-(chloridimethylsilyl)-1-ethyl-1-propenyl]ethylboran (F), Chlor(1-ethyl-1-propenyl)dime-thylsilan (G) und B₃-Verbindungen. — MS: m/z 349 (B₃, Cl₃), 279 (B₃, Cl₃), 207 (Cl₂, M⁺ - C₂H₅). — IR (Hexan): 1615 cm⁻¹ (C=C, G). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): G: $\delta = 6.01$ (q), 1.70 (d). — ¹¹B-NMR (Neohexan): $\delta = 66.5$ (53%), 43.8 (15%) und 34.2 (32%).

2b und HCl (1:5): Aus 2.7 g (14 mmol) 2b und ca. 70 mmol HCl in ca. 120 ml Diethylether fällt bei 0–20°C ein Niederschlag aus. Nach 2.5 h Rückflußkochen filtriert man von 0.76 g (83%) [CH₃NH₃]Cl ab (Gef. Cl 52.2, Ber. Cl 53.3). Nach Einengen des Filtrats bei 12 Torr lassen sich 1.74 g farblos-flüssiges Gemisch (MS) von F, G und B₃-Verbindungen (Sdp. 25–30°C/0.001 Torr) abdestillieren, das sich langsam braun färbt; 0.6 g violettfarbener, viskoser Rückstand. — ¹¹B-NMR (Neohexan): $\delta = 65.7$ (ca. 7%), 41.9 (ca. 27%), 33.2 (ca. 63%) und 11.3 (ca. 2%).

Aus dem Destillat erhält man bei 12 Torr/Bad $\leq 40^\circ\text{C}$ leicht flüchtiges G. — IR (Hexan): 1615 cm⁻¹ (C=C). — MS (C₇H₁₅ClSi): m/z 162 (M⁺, Cl₁), 147 (M⁺ - CH₃, Cl₁), 93 (Basispeak, C₂H₆ClSi). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.01$ (q, 1H), 2.24 (q, 2H), 1.70 (d, 3H), 0.97 (t, 3H), 0.47 (s, 6H).

Transaminierungen

2d, 2e, 2b–2b, 2c–2c, 3a, 3b und 3a–3a aus 2b mit Aminen bzw. Diaminen (vgl. Tab. 13)

Allgemeine Arbeitsweise: Man erhitzt 25 mmol 2b mit ca. 35 mmol primärem Monoamin bzw. ca. 17.5 mmol Diamin 5–10 h unter Rühren auf max. 150°C. Methylamin wird im Argonstrom ausgetrieben und in 1 N H₂SO₄ aufgefangen (95–100%; vgl. Tab. 13). Nach Entfernen des überschüssigen Amins i. Vak. (ca. 0.001 Torr) erhält man 2d, 2e, 2c–2c, 3a und 3b durch Destillation i. Vak. bzw. 2b–2b oder 3a–3a durch Kristallisation (z. B. aus Pentan).

2b mit Ammoniak (Bildung und Nachweis von 2a): Getrocknetes NH₃ leitet man ca. 3 h bei ca. 150°C durch 3.3 g (17 mmol) 2b und destilliert anschließend i. Vak. 3.07 g farblose Flüssigkeit (25–30°C/0.001 Torr), in der 44% 2a und 56% 2b (GC; MS) nachzuweisen sind.

Trennung von Anilin und N-Methylanilin (1:1-Gemisch) mit Hilfe von 2b: Beim Erhitzen von 3.11 g (15.9 mmol) 2b, 1.43 g (15.4 mmol) Anilin und 1.65 g (15.4 mmol) N-Methylanilin auf ca. 170°C werden in 13 h 14.1 mmol (91.5%) Methylamin frei. Die Destillation i. Vak. liefert 1.5 g (91%) reines N-Methylanilin (Sdp. 35°C/0.001 Torr) und 3.71 g (94%) 3a (Sdp. 55–60°C/0.001 Torr).

7a und 14a, 14'a sowie 7b und 14b (oder 14'b) aus 2b mit Monoorganohydrazinen

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-N,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaborol-1-amin (7a) und isomere 5,6-Diethyl-1,2,3,6-tetrahydro-1(2),3,3,4-tetramethyl-1,2,3,6-diazasilaborine (14a und 14'a): Man tropft in ca. 10 min 1.4 g (30 mmol) Methylhydrazin in 5 ml Toluol bei ca. 70°C zu 4.0 g (20 mmol) 2b in 10 ml Toluol. 19.9 mmol (99.5%) Methylamin werden frei. Nach Abziehen aller leicht flüchtigen Anteile bei 14 Torr/Bad $\leq 50^\circ\text{C}$ erhält man i. Vak. 3.0 g (71%) Gemisch (Sdp. 25–30°C/0.001 Torr) von (²⁹Si-NMR) ca. 20% 7a, ca. 63% 14a und ca. 17% 14'a. — GC-Trennung in Kapillarsäule (OV-1; E =

Tab. 13. 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-organo-1,2,5-azasilaborole **2** und **3** aus **2b** mit Aminen

Edukte				Bedingungen		Produkte														
<u>2b</u>	Amin					H ₃ CNH ₂	1-Organ-2,5-dihydro-azasilaborol													
g	mmol	g	mmol	Temp.	Zeit	Ausbeuten	Nr.		Kp(°C/Torr)	Mol.-Formel	Elementaranalyse									
				(t _{max})	(h)	%	%		[F(°C)]	(Molmasse)	Ber. C	H	B	N	Si					
											Gef. C	H	B	N	Si					
2.01	10.3	Octylamin	3.16	24.5	150	7	92	86	<u>2d</u>	65-70/0.001	C ₁₇ H ₃₆ BN ₂ Si (293.3)	69.62	12.38	3.68	4.77	9.58				
											69.70	12.27	3.58	4.71	9.70					
3.8	19.5	Benzylamin	3.4	31.7	140	6	82	76	<u>2e</u>	90/0.001	C ₁₆ H ₂₆ BN ₂ Si (271.3)	70.84	9.66	3.98	5.16	10.36				
											71.19	9.50	4.06	5.03	10.17					
4.8	25	Anilin	3.5	38	150	11	85	78	<u>3a</u>	55-60/0.001	C ₁₅ H ₂₄ BN ₂ Si (257.3)	70.03	9.41	4.20	5.44	10.92				
											70.39	9.34	4.24	5.30	10.61					
10.2	52.3	1,2-Diaminoethan	2.56	42.6	70-110	9	98.5	89	<u>2b-2b</u>	98/0.001 (36)	C ₂₀ H ₂₄ B ₂ N ₂ Si ₂ (388.3)	61.85	10.90	5.57	7.21	14.46				
											62.10	10.61	5.53	7.25	14.38					
3.3	17	1,6-Diaminohexan	1.1	9.5	140-150	9	97.5	66	<u>2c-2c</u>	-	C ₂₄ H ₅₀ B ₂ N ₂ Si ₂ (444.6)	64.84	11.34	4.86	6.30	12.64				
											64.50	11.01	4.66	6.51	13.30					
10.21	52	1,4-Diaminobenzol	2.71	25	140-170 in 20 ml Mesitylen	11	86	78	<u>3a-3a</u>	(110)	C ₂₄ H ₄₂ B ₂ N ₂ Si ₂ (436.4)	66.06	9.69	4.95	6.42	12.88				
											66.12	9.61	4.90	6.36	12.80					
4.2	21.5	1,2-Diaminobenzol	1.11	10.3	160	7	100	93	<u>3b</u>	ca. 90/0.001 sublimiert [wachsaartig]	C ₁₅ H ₂₅ BN ₂ Si (272.2)	66.17	9.26	3.97	10.29	10.32				
											66.09	9.29	3.78	10.15	10.38					

150 °C; S = 60–200 °C, programmiert 6 °C/min)¹⁵: 19% **7a**, 65.5% **14a** und 15.5% **14'a**. – IR (unverdünnt): 3380 cm⁻¹, 3290 (ν_{NH}), 1555 (ν_{C=C}). – MS (70 eV): m/z (%) 210 (M⁺, B₁, Basispeak), 127 (M⁺ – 83, 100). – ¹H-NMR (2,2-Dimethylbutan): δ = 44.8 (ca. 20% **7a**) und 38.6 (ca. 80% **14a** und **14'a**); (80 °C, [D₈]Toluol): δ = 45.7 (36% **7a** und **14a**) und 38.2 (64% **14'a**). – ²⁹Si-NMR ([D₈]Toluol): δ = +10.1 (ca. 20% **7a**), –2.7 (ca. 63% **14a**) und –6.4 (ca. 17% **14'a**).

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-N-phenyl-1,2,5-azasilaborol-1-amin (**7b**) und 5,6-Diethyl-1,2,3,6-tetrahydro-3,3,4-trimethyl-1(2)-phenyl-1,2,3,6-diazasilaborine (**14b** oder **14'b**): Man erhitzt 4.66 g (24 mmol) **2b** und 2.88 g (27 mmol) Phenylhydrazin in 5 ml Mesitylen 7.5 h auf 120–150 °C. 20.4 mmol (85%) Methylamin werden frei (Vorlage: 1 N H₂SO₄). Nach Abziehen aller leicht flüchtigen Anteile bei ≥40 °C/0.001 Torr erhält man 5.3 g (81%) farbloses Gemisch (Sdp. ca. 80 °C/0.001 Torr) von **7b** und **14b** (2 Isomere) im Verhältnis 63:37 (GC). – GC-Trennung in Kapillarsäule (Dexsil 300; E = 200 °C; S = 100–200 °C, programmiert 6 °C/min)¹⁵: 63% **7b** und 37% **14b** (oder **14'b**). – IR (unverdünnt): 3360 cm⁻¹ (ν_{NH}), 1550 (ν_{C=C}). – MS (70 eV): m/z (%) 272 (M⁺, B₁, Basispeak), 257 (M⁺ – CH₃, 8), 189 (M⁺ – 83, 47), 175 (20), 112 (21). – ¹H-NMR (80 MHz, 20 °C, CDCl₃): δ = 7.20 (m, 5H), [5.78 (s, breit, 0.4H), 5.58 (s, 0.6H)], 2.43 (q, 2H), [1.98 (s, 1.8H, 1.90 (s, 1.2H)], 1.1 (m, 8H), [0.48 (s, 2.3H), 0.34 (s, 3.7H)]; demnach **7b**: **14b** = 62:38. – ¹H-NMR (80 MHz, ca. 60 °C, CDCl₃): Irreversible Veränderung der ¹H-Signale bei (vgl. Tab. 7) 5.78, 1.90 und 0.48 (Zunahme von **14b**) bzw. bei 5.58, 1.98 und 0.34 (Abnahme von **7b**) unter Bildung eines ca. 1:1-Gemisches. – ¹B-NMR (20 °C, Neohexan): δ = 47.4 (ca. 60% **7b**), 39.5 (ca. 40% **14b** oder **14'b**); (80 °C, [D₈]Toluol): δ = 47.9 (ca. 50%) und 38.7 (ca. 50%); (Neohexan, nach 2 Jahren): δ = 46.6 (ca. 35%) und 38.7 (ca. 65%).

CAS-Registry-Nummern

1a: 79483-03-7 / **1b**: 79483-04-8 / **2a**: 107098-32-8 / **2b**: 79483-05-9 / **2b-AlCl₃**: 107082-97-3 / **2b-2b**: 107098-48-6 / **2c-2c**: 107098-49-7 / **2d**: 107098-47-5 / **2e**: 88636-24-2 / **3a**: 88636-23-1 / **3a-3a**: 107098-50-0 / **3b**: 107098-51-1 / **4a**: 79483-06-0 / **4a-4a**: 107098-44-2 / **4a-4a-4a**: 107098-45-3 / **4b-4b-4b**: 107098-46-4 / **5a**:

107098-39-5 / **5b**: 107098-53-3 / **6**: 107082-99-5 / **7a**: 107098-33-9 / **7b**: 107098-36-2 / **8**: 107098-40-8 / **9**: 107098-41-9 / **10a**: 107098-42-0 / **10b**: 107098-43-1 / Et₃O-**11a**: 107098-52-2 / (**11a**): 107082-98-4 / **11b**: 107098-26-0 / **11b-11b**: 107098-27-1 / **11b-11b**: 107098-28-2 / (**12**): 107098-55-5 / (**13**): 107098-54-4 / **14a**: 107098-34-0 / **14'a**: 107098-35-1 / **14b**: 107098-37-3 / **14'b**: 107098-38-4 / **B**: 79483-02-6 / **C**¹: 79483-27-5 / **C**²: 79499-31-3 / **E** (chelated): 107083-00-1 / **E** (unchelated): 107098-29-3 / **F**: 107098-30-6 / **G**: 107098-31-7 / **Fe**: 7439-89-6 / **Co**: 7440-48-4

^{1a)} 75. Mitteilung über Borverbindungen; 74. Mitteilung: M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **120** (1987) 607. – ^{1b)} Neue Adresse von B. Wrackmeyer: Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth.

^{2a)} R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 972. – ^{2b)} R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Ed. R. Köster, 4. Aufl., Bd. XIII/3b, S. 117, 123, 127 (1a), S. 123 (2b) und S. 126 (12); und (13), Thieme, Stuttgart 1983. – ^{2c)} R. Köster, G. Seidel, S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 191.

^{3a)} Weitere fünfgliedrige Heterocyclen: R. Köster, G. Seidel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr: ^{3a)} 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol, vgl. R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Ed. R. Köster, 4. Aufl., Bd. XIII/3a, S. 601, Thieme, Stuttgart 1982. – ^{3b)} 4,5,5-Triethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-oxoniasilaborol (¹B-NMR), vgl. Lit.^{3c)}, S. 522. – ^{3c)} 5-Methylamin-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol)¹⁶⁾, vgl. Lit.^{2b)}, S. 553. – ^{3d)} Dimeres 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-1,2,5-azasilaluminol, vgl. R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Ed. R. Köster, 4. Aufl., Bd. XIII/3c, S. 363, Thieme, Stuttgart 1984. – ^{3e)} Dimeres (PB)²-4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborol (Molekülstruktur), vgl. Lit.^{3c)}, S. 548. – ^{3f)} R. Köster, G. Seidel, unveröffentlichte Versuche 1985–1986.

^{4a)} Sechsgliedrige Heterocyclen: R. Köster, G. Seidel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr: ^{4a)} 3,3,4-Triethyl-3,6-dihydro-6-methyl-5,6-diorgano-2,2-diphenyl-1,2,6,3-oxaphosphoniasilaboratin (¹B-NMR), vgl. Lit.^{3c)}, S. 524. – ^{4b)} 1,7,7-Triethyl-3,3,4,6,6-pentamethyl-2-oxa-6-azonia-3-sila-1-boratabicyclo[2.2.1]heptan (Molekülstruktur), vgl. Lit.^{3c)}, S. 541.

⁵⁾ Zur Autoxidation von **2b**: ^{5a)} R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **96** (1984) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984)

155. — ^{5b)} Vgl. Lit. ^{2b)}, S. 195. — ^{5c)} B. Wrackmeyer, R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Ed. R. Köster, 4. Aufl., Bd. XIII/3c, S. 512, Thieme, Stuttgart 1984.
- ⁶⁾ (Ligand)Übergangsmetall- π -Komplexe von **2b** (Herstellung): ^{6a)} R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 207. — ^{6b)} R. Köster, G. Seidel, S. Amirkhalili, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* **115** (1982) 738. — ^{6c)} G. Schmid, R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Ed. R. Köster, 4. Aufl., Bd. XIII/3c, S. 74, 78, 80, Thieme, Stuttgart 1984.
- ⁷⁾ (Ligand)Übergangsmetall- π -Komplexe aus 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborolen (Molekülstrukturen): ^{7a)} π -(Tricarbonylchrom)-phenyl-Komplex von **3a**, vgl. Lit. ^{5c)}, S. 514. — ^{7b)} Ligand-rhodium- und Ligand-iridium- π -Komplexe des 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-azasilaborols, vgl. Lit. ^{5c)}, S. 593.
- ⁸⁾ ^{8a)} P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **717** (1968) 21. — ^{8b)} P. Binger, R. Köster, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 139. — ^{8c)} Vgl. Lit. ^{2b)}, S. 777.
- ⁹⁾ P. Binger, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1901.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1973**, 309. — ^{10b)} Vgl. Lit. ^{3a)}, S. 299.
- ¹¹⁾ ^{11a)} P. Binger, R. Köster, *Chem. Ber.* **108** (1975) 395. — ^{11b)} R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Ed. R. Köster, 4. Aufl., Bd. XIII/3b, S. 421, 517, Thieme, Stuttgart 1983.
- ¹²⁾ ^{12a)} Röntgenstrukturanalyse von (**12**)₂ (1981): Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von (**12**)₂ können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52246, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. — ^{12b)} C. Krüger, R. Goddard, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr (1982): Molekülstrukturanalyse von (**13**)₂, nicht publiziert.
- ¹³⁾ ^{13a)} Vgl. Lit. ^{2b)}, S. 48f., 237f. — ^{13b)} S. Pawlenko in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) Ed. O. Bayer, E. Müller, 4. Aufl., Bd. XIII/5, S. 255f., Thieme, Stuttgart 1980.
- ¹⁴⁾ Vgl. Lit. ^{2b)}, S. 108.
- ¹⁵⁾ G. Schomburg, F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr 1981; Abkürzungen: *E* = Temperatur des Einspritzblocks, *S* = Säulentemperatur(intervall); vgl. Lit. ^{5c)}, S. 383f.
- ¹⁶⁾ Röntgenstrukturanalysen der Verbindung $\text{CH}_3\text{NH}_2-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$: R. Boese, Universität Essen 1982, und C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr 1982.
- ¹⁷⁾ Siehe Lit. ^{10a)}.
- ¹⁸⁾ R. Köster, L. A. Hagelee, *Synthesis* **1976**, 118.
- ¹⁹⁾ G. Graham, S. Richtsmeier, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5769, dort S. 5763.
- ²⁰⁾ U. Schöllkopf in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Ed. E. Müller, 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 8, Thieme, Stuttgart 1970.
- ²¹⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Bd. 14, Springer, Heidelberg 1978.
- ²²⁾ B. Wrackmeyer, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **12** (1979) 227.
- ²³⁾ Vgl. Lit. ^{5c)}, S. 377–611: ¹¹B-NMR von **2b**, S. 494, von **1a** und **1b**, S. 565; ¹³C-NMR von **2b**, S. 506f. und von **2b**-AlCl₃, S. 506f.; ¹⁴N-NMR von **2b**, S. 494; ²⁹Si-NMR von **2b**, **7a**, **14a** und **14'a**, S. 512.
- ²⁴⁾ ^{24a)} H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **16** (1969) 357. — ^{24b)} W. Storch, H. Nöth, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1636. — ^{24c)} R. Köster, G. Seidel, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1837.
- ²⁵⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²⁶⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1150.
- ²⁷⁾ A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, S. 309, Oxford University Press, London 1961, 1978.
- ²⁸⁾ H. Nöth in *Gmelin*, 8. Aufl., Bd. 23/5, S. 197–277, Springer, Heidelberg 1975.
- ²⁹⁾ K. Anton, P. Konrad, H. Nöth, *Chem. Ber.* **117** (1984) 863.
- ³⁰⁾ K. Carlos, G. Hübler, H. Nöth, P. Wanninger, N. Wiberg, B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **31** (1978) 363.
- ³¹⁾ G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 760.
- ³²⁾ ^{32a)} B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **54** (1983) 174. — ^{32b)} Z.B. in (CH₃)₂BNH₂: ¹J(¹³N¹H) = 80.0 Hz; B. Wrackmeyer, vgl. Lit. ^{5c)}, S. 512.
- ³³⁾ B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 59.
- ³⁴⁾ G. J. Martin, M. L. Martin, J.-P. Gouesnard, *¹⁵N-NMR Spectroscopy*, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Bd. 18, Springer, Heidelberg 1981.
- ³⁵⁾ ^{35a)} D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163. — ^{35b)} G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185.
- ³⁶⁾ D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48** (1982) 323.
- ³⁷⁾ ^{37a)} H. Marsmann, *²⁹Si-NMR Spectroscopic Results*, in *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 17, S. 112ff., Springer, Heidelberg 1981. — ^{37b)} E. A. Williams, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **15** (1984) 235.
- ³⁸⁾ K. Anton, C. Euringer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1222.
- ³⁹⁾ M. Duncan, M. J. Gallagher, *Org. Magn. Reson.* **15** (1981) 37.
- ⁴⁰⁾ B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **16** (1985) 73.
- ⁴¹⁾ ^{41a)} W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 49. — ^{41b)} H. Nöth, P. Otto, W. Storch, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2517.
- ⁴²⁾ ^{42a)} R. Diamond, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **25** (1969) 43. — ^{42b)} W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 22.
- ⁴³⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten*, Universität Göttingen 1981.
- ⁴⁴⁾ ^{44a)} R. G. Ball, B. W. Hames, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3626. — ^{44b)} R. A. Jones, C. Wright, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **2** (1983) 470.
- ⁴⁵⁾ MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ⁴⁶⁾ NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ⁴⁷⁾ Vgl. R. Benn, A. Rufinska, H. Lehmkuhl, E. Janssen, C. Krüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 779.

[293/86]