

[Bis(trimethylsilyl)methylen](diisopropylamino)boran: ein Allen-homologes N=B=C-System

Roland Boese^a, Peter Paetzold^{a,b} und Alexander Tapper^b

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

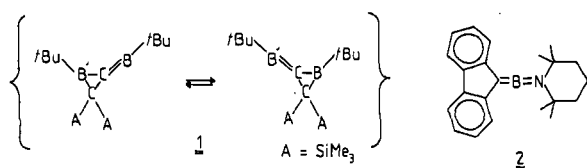
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^b,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Eingegangen am 29. Januar 1987

[Bis(trimethylsilyl)methylen](diisopropylamino)borane: an Allene-Type N=B=C System

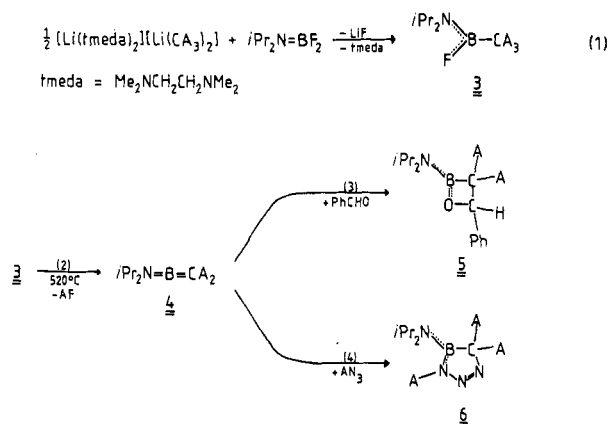
The title compound $i\text{Pr}_2\text{N}=\text{B}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**4**) is formed as a storable colourless liquid by the elimination of FSiMe_3 from $\text{F}-(i\text{Pr}_2\text{N})\text{B}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ (**3**) at 520°C . The compounds $\text{O}=\text{CHPh}$ and Me_3SiN_3 are added to the $\text{B}=\text{C}$ bond of **4** to give the $[2+2]$ cycloaddition product **5** and the $[2+3]$ cycloaddition product **6**, respectively. The alkylideneamino-borane **4** crystallizes in the space group $P2_1/n$. Perpendicular planes through C_2NB and BCSi_2 define an allene-type structure with a linear $\text{N}=\text{B}=\text{C}$ skeleton, bond lengths 136.3 ($\text{N}=\text{B}$) and 139.1 pm ($\text{B}=\text{C}$).

Neutrale Moleküle mit zweifach koordiniertem Bor sind im Fall der Iminborane vom Typ $\text{R}'\text{B}=\text{NR}$ bzw. $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{NR}$ wohl bekannt¹⁾. Von den entsprechenden Alkylidenboranen $\text{R}'\text{B}=\text{CR}_2$ bzw. $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{CR}_2$ ist der erste Typ durch die Verbindung **1** realisiert, für die aufgrund experimenteller Daten eine entartete Tautomerie angenommen wird²⁾ und für die theoretischerseits weitergehende Strukturvorschläge entwickelt wurden³⁾. Der zweite Typ, ein Allen-homologes Alkylidenaminoboran, wird durch die Verbindung **2** belegt⁴⁾.



Wir berichten hier mit der Titelverbindung **4** über einen weiteren Vertreter der neuen Klasse. Zu ihrer Gewinnung führt man das bekannte $[\text{Li}(\text{tmeda})\text{CA}_3]_2$ nach Gl. (1) in das (Diisopropylamino)-fluor[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (**3**) über, aus welchem sich im Thermolyserohr in der Gasphase nach Gl. (2) Fluortrimethylsilan abspalten läßt. Die so erhaltene Titelverbindung **4** stellt eine bei Raumtemperatur lagerfähige farblose Flüssigkeit dar, die bei ca. -10°C kristallisiert. – Der Aufbau von **4** folgt aus der röntgenographischen Bestimmung der Molekülstruktur im Kristall. Erwartungsgemäß kann man den NMR-Spektren das Vorhandensein nur einer Sorte an Isopropylgruppen entnehmen (im Gegensatz zu **3**). Zwei IR-Banden im Intensitätsverhältnis 1:4 bei 1766 und 1710 cm^{-1} ordnen wir $\nu_{\text{as}}(\text{N}^{10}\text{BC})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{N}^{11}\text{BC})$ zu. – Die Reaktion von **4** mit Benzaldehyd gibt nach Gl. (3) unter $[2+2]$ -Cycloaddition das Oxaboretan **5**, in völliger Analogie zur Reaktion von **2** mit Benzaldehyd⁴⁾. Mit Azidotrimethylsilan erhält man das Produkt **6** einer $[2+3]$ -Cycloaddition nach Gl. (4), aus dem sich nicht

ohne weiteres N_2 abspalten läßt; die Reaktion von **2** mit AN_3 führt dagegen unter Abspaltung von N_2 zum entsprechenden NCB-Dreiring.



Zur Bearbeitung der Molekül- und Kristallstruktur von **4** wurde bei -30°C ein Kristall gezogen und bei -153°C vermessen. Einzelheiten zur Strukturbestimmung finden sich im experimentellen Teil. Die Ergebnisse sind in Tab. 1–3 sowie in Abb. 1 dargestellt^{*)}. Wie beim isoelektronischen Allen ist das zentrale Gerüst, hier die NBC-Kette, linear gebaut, und die beiden durch C_2NB und BCSi_2

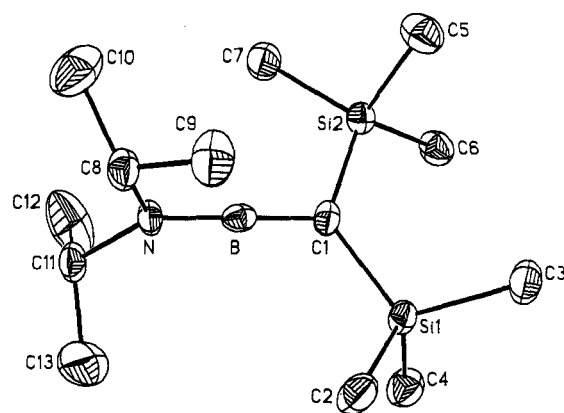


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** (Ellipsoide mit 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52279, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

definierten, das Zentralgerüst flankierenden Bindungsebenen stehen mit 83.8° nahezu senkrecht aufeinander. Die BN- und die BC-Bindungslängen von 136.3 bzw. 139.1 pm entsprechen ziemlich kurzen Doppelbindungen. In der vergleichbaren Verbindung 2 betragen die BN- und die BC-Bindungslängen 135.3 bzw. 142.4 pm⁵⁾. Die übrigen Strukturdaten von 4 zeigen keine Auffälligkeiten.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 4

	x	y	z	U
Si(1)	11574(1)	1127(1)	2450(1)	23(1)*
Si(2)	9200(1)	2437(1)	1169(1)	24(1)*
N	8742(2)	2547(2)	3693(1)	21(1)*
B	9339(3)	2235(2)	2976(2)	21(1)*
C(1)	9957(3)	1923(2)	2246(2)	23(1)*
C(2)	12324(3)	1176(2)	3636(2)	36(1)*
C(3)	12978(3)	1616(2)	1799(2)	36(1)*
C(4)	11211(3)	-277(2)	2167(2)	36(1)*
C(5)	10110(3)	3686(2)	940(2)	38(1)*
C(6)	9454(3)	1505(2)	265(2)	31(1)*
C(7)	7272(3)	2725(3)	1138(2)	38(1)*
C(8)	9055(3)	3573(2)	4120(2)	30(1)*
C(9)	10477(3)	3989(3)	3945(2)	43(1)*
C(10)	7885(4)	4341(3)	3841(3)	55(1)*
C(11)	7691(3)	1884(2)	4080(2)	29(1)*
C(12)	6476(4)	1603(4)	3394(2)	69(2)*
C(13)	8389(4)	946(3)	4515(3)	75(2)*

* Äquivalente isotrope Werte U , berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 2. Bindungslängen (pm) von 4

Si(1)-C(1)	183.8(3)	Si(1)-C(2)	187.1(3)
Si(1)-C(3)	187.8(3)	Si(1)-C(4)	186.1(3)
Si(2)-C(1)	183.9(2)	Si(2)-C(5)	186.6(3)
Si(2)-C(6)	186.6(3)	Si(2)-C(7)	187.0(3)
N-B	136.3(4)	N-C(8)	147.4(3)
N-C(11)	149.1(3)	B-C(1)	139.1(4)
C(8)-C(9)	151.2(4)	C(8)-C(10)	150.4(4)
C(11)-C(12)	150.5(4)	C(11)-C(13)	148.3(5)

Tab. 3. Bindungswinkel (°) von 4

C(1)-Si(1)-C(2)	110.8(1)	C(1)-Si(1)-C(3)	111.5(1)
C(2)-Si(1)-C(3)	107.4(1)	C(1)-Si(1)-C(4)	111.3(1)
C(2)-Si(1)-C(4)	107.2(1)	C(3)-Si(1)-C(4)	108.6(1)
C(1)-Si(2)-C(5)	109.6(1)	C(1)-Si(2)-C(6)	111.7(1)
C(5)-Si(2)-C(6)	107.0(1)	C(1)-Si(2)-C(7)	111.3(1)
C(5)-Si(2)-C(7)	107.9(1)	C(6)-Si(2)-C(7)	109.1(1)
B-N-C(8)	122.4(2)	B-N-C(11)	122.0(2)
C(8)-N-C(11)	115.6(2)	N-B-C(1)	179.6(3)
Si(1)-C(1)-Si(2)	125.0(1)	Si(1)-C(1)-B	117.0(2)
Si(2)-C(1)-B	117.8(2)	N-C(8)-C(9)	111.5(2)
N-C(8)-C(10)	110.4(2)	C(9)-C(8)-C(10)	111.8(2)
N-C(11)-C(12)	110.6(2)	N-C(11)-C(13)	110.5(2)
C(12)-C(11)-C(13)	112.6(3)		

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (¹H) bzw. WH 270 (¹³C) und Jeol JNM-PS-100 (¹¹B). — Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV).

Bis[1,2-(dimethylamino)ethan]lithium-bis[tris(trimethylsilyl)methyl]lithiat: Diese Verbindung, deren Konstitution in der Literatur angegeben ist⁶⁾, haben wir hergestellt, indem wir zu einer Lösung von 5.0 g (21.5 mmol) Tris(trimethylsilyl)methan und 2.5 g (21.5 mmol) tmeda in 30 ml Hexan 13.5 ml einer 1.6 M Lösung von LiBu in Hexan gegeben haben. Nach 80 h Rühren bei Raumtemp. wird ein farbloser Feststoff filtriert, mit Hexan gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 4.9 g (64%). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ =

0.41 (s, 27H, SiMe₃), 1.48 (br., 4H, NCH₃), 1.79 (br., 12H, NCH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 8.2 (q, SiMe₃), 45.9 (q, NCH₃), 57.0 (t, NCH₃).

(Diisopropylamino)fluor[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (3): Zu einer Suspension von 8.0 g (11.3 mmol) [Li(tmeda)₂][Li(CA₃)₂] in 50 ml Hexan werden 6.8 g (45.6 mmol) (Diisopropylamino)diisopropylboran⁷⁾ gegeben. Nach 7 d Erhitzen dieser Mischung unter Rückfluß filtriert man, dampft das Filtrat zur Trockne ein und sublimiert den Rückstand bei 75–85°C/0.005 Torr. Man erhält 6.4 g (78%) farbloses Produkt, Schmp. 215–217°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, –30°C): δ = 0.17 [d, J (HF) = 0.9 Hz, 27H, SiMe₃], 1.05 [d, J (HH) = 6.5 Hz, 6H, CH(CH₃)₂ I], 1.19 [dd, J (HH) = 6.9 Hz, J (HF) = 1.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂ II], 3.12 [sept/d, J (HH) = 6.9 Hz, J (HF) < 1 Hz, 1H, CHMe₂ I], 3.84 [sept/d, J (HH) = 6.5 Hz, J (HF) < 1 Hz, 1H, CHMe₂ II]. — ¹¹B-NMR (C₆D₆): δ = 32.3 [d, J (BF) = 49 Hz]. — ¹³C-NMR (CDCl₃, –30°C): δ = 5.6 (q, SiMe₃), 22.3 [q, CH(CH₃)₂ I], 23.8 [qd, J (CH) = 126 Hz, J (CF) = 6 Hz, CH(CH₃)₂ II], 44.9 (d, CHMe₂ I), 46.4 [dd, J (CH) = 132 Hz, J (CF) = 6 Hz, CHMe₂ II]. [Wir vermuten eine *cis(trans)*-Stellung der Isopropylgruppe I (II) zum F-Atom bezüglich der BN-Doppelbindung.] — MS: m/z (%) = 361 (3, M⁺), 346 (53, M – CH₃), 330 (5, M – CH₃ – CH₃), 318 (45, M – C₃H₇), 304 (21, M – CH₃ – C₃H₆), 288 (38, M – SiMe₃), 284 (25, M – CH₃ – C₃H₇F), 269 (45, M – FSiMe₃), 261 (23, M – NiPr₂), 258 (33, M – CH₃ – CH₄ – Me₂SiCH₂), 254 (100, M – CH₃ – FSiMe₃), 226 (27, M – C₃H₇ – FSiMe₃), 212 (33, M – CH₃ – C₃H₆ – FSiMe₃), u.a.

C₁₆H₄₁BFNSi₃ (361.6) Ber. C 53.15 H 11.43 N 3.87

Gef. C 53.02 H 11.76 N 3.53

[Bis(trimethylsilyl)methylen](diisopropylamino)boran (4): 5.0 g (13.8 mmol) 3 werden im Verlauf von 4 h bei einem 0.005 Torr nie übersteigenden Druck in ein auf 520°C geheiztes Thermolyserohr bekannter Bauart⁸⁾ sublimiert. Die bei –183°C an einem Kühlfinger kondensierten Thermolyseprodukte tropfen nach Erwärmen auf –78°C zusammen mit 5 ml Pentan, das vorab am Kühlfinger kondensiert war, in eine Vorlage, aus der bei –30°C Fluortrimethylsilan zusammen mit Pentan i. Vak. entfernt werden. Bei Sdp. 48°C/0.08 Torr destilliert man das Produkt, das bei –80°C aus Pentan umkristallisiert wird: 2.5 g (67%). — ¹H-NMR (C₇D₈): δ = 0.20 (s, 18H, SiMe₃), 0.95 [d, J = 6.5 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 2.54 [sept, J = 6.5 Hz, 2H, CH(CH₃)₂]. — ¹¹B-NMR (C₇D₈): δ = 46.3. — ¹³C-NMR (C₇D₈, –50°C): δ = 3.9 (q, SiMe₃), 24.1 [q, CH(CH₃)₂], 45.2 (s, BCSi₃), 49.8 [d, CH(CH₃)₂]. — MS: m/z (%) = 269 (13, M⁺), 254 (85, M – CH₃), 226 (21, M – C₃H₇), 212 (96, M – CH₃ – C₃H₆), 196 (10, M – SiMe₃), 170 (25, M – C₃H₇NC₃H₆), 155 (100, M – CH₃ – C₃H₇NC₃H₆), u.a.

2-(Diisopropylamino)-4-phenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-1,2-oxaboretan (5): Eine Lösung von 1.7 g (6.3 mmol) 4 und 0.67 g (6.3 mmol) Benzaldehyd in 40 ml Hexan wird 15 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene farblose Feststoff wird zweimal bei –80°C aus Pentan kristallisiert. Man erhält 1.2 g (51%) 5, Schmp. 124°C. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = –0.21 (s, 9H, SiMe₃ I), 0.27 (s, 9H, SiMe₃ II), 1.13 [d, J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂ Ia], 1.16 [d, J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂ Ib], Ia und Ib sind diastereotop und gehören zur Isopropylgruppe I], 1.33 [d, J = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂ IIa], 1.43 [d, J = 6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂ IIb], IIa und IIb sind diastereotop und gehören zur Isopropylgruppe II], 3.22 (sept, J = 6.8 Hz, 1H, CHMe₂ II), 3.61 (sept, J = 6.7 Hz, 1H, CHMe₂ I), 5.60 (s, 1H, CHPh), 7.20–7.41 (5H, Ph). — ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂): δ = 34.8. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.0 (q, SiMe₃ I oder II), 2.8 (q, SiMe₃ II oder I), 21.9, 22.3, 23.9, 24.1 (4 q, CH₃ Ia, Ib, IIa bzw. IIb von *i*Pr), 27.6 (s, Ring-BCC), 43.4, 46.7 (2 d, CH I bzw. II von *i*Pr), 80.6 (d, Ring-CCO), 126.7, 127.1,

127.6 (3 d, C-2 bis C-6 von Ph), 142.4 (s, C-1 von Ph). — MS: m/z (%) = 375 (4, M^+), 360 (25, $M - CH_3$), 318 (1, $M - CH_3 - C_3H_6$), 269 (35, $M - PhCHO$), 254 (100, $M - CH_3 - PhCHO$), 248 (1, $M - OBNIPr_2$), 233 (6, $M - CH_3 - OBNIPr_2$), 226 (20, $M - C_3H_7 - PhCHO$), 212 (18, $M - CH_3 - C_3H_6 - PhCHO$), 159 (13, $Me_2SiCCPh^+$), 155 (36, $M - CH_3 - PhCHO - C_3H_7NC_3H_6$), u. a.

$C_{20}H_{38}BNOSi_2$ (375.5) Ber. C 63.97 H 10.20 N 3.73
Gef. C 63.85 H 10.47 N 3.55

4-(Diisopropylamino)-3,5,5-tris(trimethylsilyl)- Δ^1 -1,2,3,4-triazaborolin (6): Eine Lösung von 2.0 g (7.4 mmol) 4 und 0.85 g (7.4 mmol) Azidotrimethylsilan in 25 ml Hexan wird 5 d unter Rückfluß erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan bei $-80^\circ C$ 0.42 g (15%) 6, Schmp. $137^\circ C$. — 1H -NMR ($CDCl_3$, $60^\circ C$): δ = 0.16 (s, 18H, $CSiMe_3$), 0.21 (s, 9H, $NSiMe_3$), 1.27 [d, J = 7.1 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$ I], 1.28 [d, J = 7.0 Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$ II], 3.72 (sept, J = 7.0 Hz, 1H, $CHMe_2$ II), 4.65 (sept, J = 7.1 Hz, 1H, $CHMe_2$ I). — ^{11}B -NMR ($CDCl_3$): δ = 36.5. — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = -0.3 (q, $NSiMe_3$), 3.1 (q, $CSiMe_3$), 25.0, 25.3 [2 q, $CH(CH_3)_2$ I bzw. II], 47.1, 50.4 (2 d, $CHMe_2$ I bzw. II); bei $-30^\circ C$: δ = 30.7 (s, Ring-C). — MS: m/z (%) = 384 (8, M^+), 369 (32, $M - CH_3$), 356 (24, $M - N_2$), 341 (60, $M - CH_3 - N_2$ oder $M - C_3H_7$), 297 (32, $M - CH_3 - Me_2SiCH_2$), 283 (54, $M - N_2 - SiMe_3$), 271 (100, $M - N_2 - C_3H_6 - C_3H_7$), u. a.

$C_{16}H_{41}BN_4Si_3$ (384.6) Ber. C 49.97 H 10.75 N 14.57
Gef. C 49.53 H 10.79 N 14.38

Röntgenstrukturanalyse von 4: Ein Einkristall von 4 wurde bei 243 K in einer Kapillare von 0.3 mm Durchmesser auf einem Nicolet-R3-Diffraktometer mit fokussierter Infrarotstrahlung⁹⁾ gezo-gen. Zelldimensionen bei 120 K: a = 953.5(3), b = 1272.9(5), c =

1536.6(8) pm, β = $97.40(3)^\circ$, V = 1.850(1) pm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $\rho_{\text{ber.}}$ = 0.9724 g/cm³, μ = 1.71 cm⁻¹, Z = 4. 2172 unabhängige Intensitäten, davon 1921 beobachtet [$F_o \geq 3.5\sigma(F)$], $2\Theta_{\text{max}}$ = 45° ; Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung mit SHELXTL¹⁰⁾, die Wasserstoffatome wurden als starre Gruppen in die Verfeinerung einbezogen, R = 0.0486, R_w = 0.0502, w^{-1} = $\sigma^2(F) + 4 \cdot 10^{-4} \cdot F^2$, maximale Restelektronendichte 0.33 e/Å³.

CAS-Registry-Nummern

3: 107769-12-0 / 4: 107769-13-1 / 5: 107769-14-2 / 6: 107769-15-3 / $(Me_3Si)_3CH$: 1068-69-5 / $[Li(tmeda)_2][Li(C(SiMe_3)_3)_2]$: 109843-82-8 / iPr_2NBF_2 : 38751-90-5 / $PhCHO$: 100-52-7 / Me_3SiN_3 : 4648-54-8

- ¹⁾ P. Paetzold, *Adv. Inorg. Radiochem.* **31** (1987) (im Druck).
- ²⁾ H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **95** (1983) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 877.
- ³⁾ P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, W. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **96** (1984) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 825.
- ⁴⁾ B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **97** (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 416.
- ⁵⁾ H. Nöth, Univ. München, Privatmitteilung.
- ⁶⁾ C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) C23.
- ⁷⁾ M. Kämper, *Dissertation*, Univ. München, 1968.
- ⁸⁾ P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Württemberg, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3811.
- ⁹⁾ D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Oßwald, *J. Appl. Crystallogr.* **18** (1985) 316.
- ¹⁰⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten (Rev. 4.1) (1983).

[21/87]